

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1913-1914.

N° 10.

---

# ÉTUDE

SUR LES

# Sels organiques uraniques

---

## THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le    juillet 1914.*

PAR

**Gaston COURTOIS**

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PRÉPARATEUR AUX TRAVAUX PRATIQUES DE PHYSIQUE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

INTERNE LAURÉAT DES HÔPITAUX DE PARIS

(Médaille d'argent, 1<sup>re</sup> Division 1913)

---

JURY { MM. LEBEAU, Président.  
GUERBET, Chargé de Cours.  
BOUGAULT, Agrégé.

---

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCHEN DECLUME

1914







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1913-1914.

N° 10.

# ÉTUDE

SUR LES

## Sels organiques uraniques

### THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le 7 juillet 1914.*

PAR

**Gaston COURTOIS**

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PRÉPARATEUR AUX TRAVAUX PRATIQUES DE PHYSIQUE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

INTERNE LAURÉAT DES HÔPITAUX DE PARIS

(Médaille d'argent, 1<sup>re</sup> Division 1913)

JURY { MM. LEBEAU, Président.  
GUERBET, Chargé de Cours.  
BOUGAULT, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1914



# PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, \*, ☼ I.  
BOURQUELOT, Assesseur, \*, ☼ I.  
E. MUSSON, Secrétaire, \*, ☼ I.

## PROFESSEURS

|                                                    |                        |
|----------------------------------------------------|------------------------|
| MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, ☼ I..... | Botanique générale.    |
| VILLIERS, *, ☼ I.....                              | Chimie analytique.     |
| BOURQUELOT, *, ☼ I.....                            | Pharmacie galénique.   |
| GAUTIER, *, ☼ I.....                               | Chimie minérale.       |
| RADAIS, *, ☼ I.....                                | Cryptogamie.           |
| BÉHAL, O. *, ☼ I.....                              | Chimie organique.      |
| PERROT, *, ☼ I.....                                | Matière médicale.      |
| COUTIERE, *, ☼ I.....                              | Zoologie.              |
| BERTHELOT, ☼ I.....                                | Physique.              |
| GRIMBERT, *, ☼ I.....                              | Chimie biologique.     |
| MOUREU, Membre de l'Institut, *, ☼ I.....          | Pharmacie chimique.    |
| LEBEAU, ☼ I.....                                   | Toxicologie.           |
| DELÉPINE, ☼ I.....                                 | Hydrologie et Hygiène. |

*Directeur honoraire* : M. GUIGNARD, O. \*, ☼ I.

*Professeurs honoraires* : MM. JUNGFLEISCH, O. \*, ☼ I.  
et BOUCHARDAT, O. \*, ☼ I.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| MM. GUERBET, ☼ I. | MM. GUÉRIN, ☼ I. |
| VALEUR, *, ☼ A.   | GUÉGUEN, ☼ I.    |
| BOUGAULT, ☼ A.    | LUTZ, ☼ I.       |
| TASSILLY, ☼ I.    | HÉRISSEY, ☼ I.   |

## CHARGÉS DE COURS

|                       |                                               |
|-----------------------|-----------------------------------------------|
| MM. GUERBET, ☼ I..... | Minéralogie                                   |
| HONNORAT, ☼ I.....    | Législation et Déontologie<br>pharmaceutiques |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| MM. DEFACQZ, ☼ I.....  | Chimie générale.   |
| COUSIN, ☼ I.....       | Chimie analytique. |
| SOUÈGES, ☼ A.....      | Micrographie.      |
| MOURLOT, ☼ I.....      | Physique.          |
| BARTHELAT, *, ☼ I..... | Microbiologie.     |

*Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. JAVILLIER, ☼ I.  
*Bibliothécaire en Chef* : M. DORVEAUX, ☼ I.

A MONSIEUR LAFONT,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL DE LA PITIÉ.

*En respectueux souvenir de cinq années d'internat  
passées avec un excellent Maître et en témoignage  
d'un profond attachement.*



A MON MAITRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU,

PROFESSEUR DE TOXOLOGIE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

*Témoignage respectueux de vive reconnaissance  
et de sincère dévouement.*



## HISTORIQUE.

---

Jusqu'à PELIGOT, l'oxyde  $\text{UO}^2$  était considéré comme un corps simple dont l'oxyde  $\text{UO}^3$  donnait avec les acides des sels jaunes bien cristallisés. Dans la suite, on attribua à ce radical le nom d'uranyle ; car, dans tous les composés qui en dérivent, il se conduit comme un corps simple. Ce fait est d'ailleurs mis en évidence dans les formules représentatives des combinaisons qu'il fournit avec les acides. C'est uniquement des composés de ce genre que nous étudierons dans le cours de notre travail.

Lorsqu'on entreprend la bibliographie des sels organiques d'uranyle, on est frappé non seulement du petit nombre de ceux qui ont été préparés, mais encore du peu de détails connus sur leurs propriétés.

En effet, exception faite pour ceux dérivant des acides acétique, oxalique, succinique et tartrique, on peut dire que la question reste entière. Il était donc intéressant de poursuivre l'étude de ces composés.

De tous les sels d'uranyle, le mieux connu et le plus facile à utiliser est l'azotate neutre d'uranyle ; aussi, a-t-il été le point de départ de la préparation de tous les autres. Pour cela, on avait recours à l'un de ces trois procédés :

1° Combinaison d'un acide dilué avec le produit de décomposition de l'azotate par la chaleur vers 300°, concentration de la liqueur obtenue jusqu'à cristallisation ; 2° déplacement de l'acide azotique par un autre acide ; 3° double décomposition, entre deux solutions, l'une d'azotate d'uranyle et l'autre du sel alcalin voulu, pour l'obtention des sels insolubles ou peu solubles.

Nous avons refait l'étude de la plupart des sels organiques d'uranyle, mais nous tenons à donner dans cet historique l'état de la question au moment de la rédaction de notre travail, et cela en suivant l'ordre chronologique. Pour ceux d'entre eux qui ont été l'objet de recherches nombreuses, nous ferons dans la suite une bibliographie plus complète.

Tout d'abord, BERZÉLIUS signale dans son traité de chimie, l'existence d'un certain nombre de composés, comme le formiate, le valérienate, le malate, le citrate et les décrit comme des sels jaunes, plus ou moins solubles et plus ou moins facilement cristallisables, sans insister d'avantage sur leur véritable nature.

C'est PÉLIGOT (1) qui le premier prépare des sels organiques d'uranyle purs. En 1842, il isole l'acétate et l'oxalate d'uranyle qui lui servent à la détermination du poids atomique de l'uranium. Il attribue à l'acétate d'uranyle la formule d'un sel neutre à 2 molécules d'eau :  $(\text{CH}_3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et à l'oxalate celle d'un composé également neutre à 3 molécules d'eau :  $(\text{CO}^2)^3\text{UO}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

La même année et presque en même temps, EBELMEN (2)

(1) PÉLIGOT. — C. R. XII, p. 735. *Ann. Phys. et Ch.* (3), V, p. 39 (1842).

(2) EBELMEN. — *Ann. Phys. et Ch.* (3) V, p. 189 (1842).

prépare et étudie l'oxalate d'uranyle auquel il assigne la même formule que PÉLIGOT.

En 1843, WERTHEIM (3) reprend les recherches de ses prédécesseurs sur l'acétate dont il prépare l'hydrate à  $2\text{H}^2\text{O}$  déjà obtenu, et un autre hydrate à  $3\text{H}^2\text{O}$ , stable à une température inférieure à  $10^\circ$ . Dans le même mémoire, il étudie un certain nombre d'acétates doubles dont nous parlerons ultérieurement.

PÉLIGOT (4) donne, en 1844, la préparation de deux tartrates d'uranyle : le premier, qu'il considère comme anhydre et qu'il représente par la formule :  $(\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6)\text{UO}^3$  : en fait ce sel retient une molécule d'eau, qui est énergiquement fixée et ne peut être arrachée ni dans le vide, ni même à une température de  $200^\circ$  ; le second, qui cristallise avec 3 molécules d'eau de plus que le précédent, les perd soit par dessiccation dans le vide, soit par exposition à la température de  $150^\circ$ , pour donner le sel précédemment cité. Dans le même travail, il prépare aussi une combinaison complexe entre l'émétique d'antimoine et l'azotate d'uranyle, à laquelle il attribue la formule suivante :  $(\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6)^2(\text{Sb}^2\text{O}^3)(\text{UO}^3)$ ,  $7\text{H}^2\text{O}$ . Ce composé perd ses 7 molécules d'eau dans le vide ; porté à la température de  $200^\circ$ , il abandonne une nouvelle quantité d'eau pour donner le produit suivant :  $(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^4)^2(\text{Sb}^2\text{O}^3)\text{UO}^3$  ; enfin, ce dernier, à plus haute température, se détruit en répandant une forte odeur de caramel.

RAMMELSBERG (5), en 1855, isole le succinate d'uranyle,

(3) WERTHEIM. — *Ann. Phys. et Ch.* (3) XI, p. 49 (1843).

(4) PÉLIGOT. — *Ann. Phys. et Ch.* (3) XII, p. 463 (1844).

(5) RAMMELSBERG. — *Jahrsb. der Chemie* 467 (1855).

corps neutre, cristallisant avec une molécule d'eau et insoluble dans l'eau.

En 1858, WESELSKY (6) entreprend l'étude d'un assez grand nombre de sels doubles formés à partir de l'acétate d'uranyle et détermine leur formule de constitution. Puis il faut attendre une dizaine d'années pour voir apparaître de nouvelles publications. En 1872, RAMMELSBERG (7) établit la formule et le système cristallin de l'acétate double d'uranyle et de cobalt et de l'acétate double d'uranyle et de cuivre ; puis, en 1884, ce même savant (8) publie un mémoire dans lequel il reprend et complète l'étude générale des acétates doubles d'uranyle. Pour préparer ces composés, on a indiqué les 3 procédés suivants :

1° Quand le carbonate du métal qu'on veut combiner à l'acétate d'uranyle est soluble, on verse la solution dans la solution chaude de l'acétate, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité d'uranate, puis on ajoute de l'acide acétique pour le redissoudre et on évapore jusqu'à cristallisation.

2° Quand le carbonate est insoluble, on le mélange à la solution bouillante d'azotate d'uranyle jusqu'à ce que tout l'oxyde uranique soit précipité, puis on dissout ce précipité dans l'acide acétique et on fait cristalliser.

3° On mélange 2 molécules des acétates simples et on fait cristalliser à plusieurs reprises dans une liqueur acidulée par l'acide acétique.

(6) WESELSKY. — J. f. pr. Ch., LXXV, p. 55 (1858). — Rép de Ch. pure 177 (1859).

(7) RAMMELSBERG. — Pogg. Ann. (CXXXV), p. 158. — B.S.C. (XVII p. 209 (1872).

(8) RAMMELSBERG. — *Ann. Phys. Ch.*, t. XXLV, p. 293 (1884).

Les sels que l'on obtient ainsi sont bien cristallisés, jaunes et solubles dans l'eau. Ils répondent aux 2 types suivants : (dans lesquels  $\tilde{A}$  représente le radical acétyl)  
 1°  $\tilde{A}^2\text{UO}^2$ ,  $\tilde{A}\text{M}'$ ,  $n\text{H}^2\text{O}$  pour les métaux monovalents ;  
 2°  $2(\tilde{A}^2\text{UO}^3)$ ,  $\tilde{A}^2\text{M}''$ ,  $n\text{H}^2\text{O}$  pour les métaux bivalents, sauf cependant pour les acétates doubles de cadmium et d'uranyle, de plomb et d'uranyle et de glucinium et d'uranyle qui possèdent une composition donnée par la première formule.

Voici d'ailleurs la liste de ces sels, classés ainsi que nous venons de l'indiquer, avec le nom des auteurs qui les ont étudiés spécialement :

1°. —  $\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{M}'\tilde{A}, n^2\text{HO}$ .

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{NH}^4\tilde{A}..$  {  $3\text{H}^2\text{O}$  (Wertheim (3)).  
 anhydre (Rammelsberg (8), Zehenter (9)).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{K}\tilde{A}.....$  {  $\text{H}^2\text{O}$  (Wertheim, Rammelsberg).  
 $1/2 \text{H}^2\text{O}$  (Zehenter).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Na}\tilde{A}....$  anhydre (Wertheim, Rammelsberg, Zehenter).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Li}\tilde{A}.....$  {  $3\text{H}^2\text{O}$  (Rammelsberg).  
 $5\text{H}^2\text{O}$  à température inférieure à  $15^\circ$  (Wyrouboff (10)).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Ag}\tilde{A}....$   $\text{H}^2\text{O}$  (Wertheim).

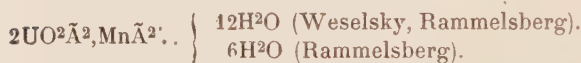
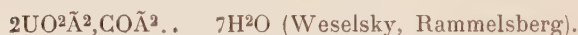
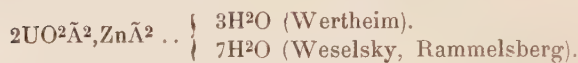
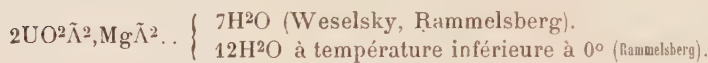
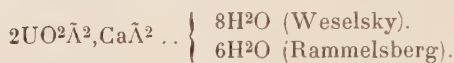
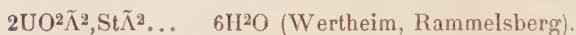
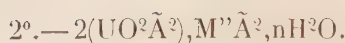
$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Gl}\tilde{A}^2.....$   $2\text{H}^2\text{O}$  (Rammelsberg).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Cd}\tilde{A}^2...$   $6\text{H}^2\text{O}$  (Weselsky (6), Rammelsberg).

$\text{UO}^2\tilde{A}^2, \text{Pb}\tilde{A}^2...$  {  $6\text{H}^2\text{O}$  (Wertheim).  
 $4\text{H}^2\text{O}$  (Rammelsberg).

(9) ZEHENTER. — Monatshefte f. Chemie, 21, p. 235 (1900).

(10) WYROUBOFF. — B. Soc. Min., 8, p. 115 (1895).



Bien que ces acétates doubles aient été le sujet de travaux assez nombreux, on voit qu'il existe encore quelques doutes sur l'état d'hydratation de certains d'entre eux. L'acétate d'uranyle peut aussi fournir des acétates triples qui ont été l'objet de recherches de la part de WYROUBOFF (11). Ce savant a montré que les combinaisons qui contiennent, à côté de l'acétate d'uranyle et de l'acétate de sodium, un autre acétate d'un métal du groupe du magnésium, ont toutes la même teneur en eau, appartiennent au même système cristallin, et présentent les mêmes transformations à des températures déterminées. Leur formule générale est la suivante :  $\tilde{\text{A}}^6(\text{UO}_2)^3, \tilde{\text{A}}^2\text{M}'', \tilde{\text{A}}\text{M}', 9\text{H}_2\text{O}$ , dans laquelle M'' représente un métal de la série du Mg,

(11) WYROUBOFF.— B. Soc. Chim. (3), t. XI, p. 531 (1894).

et M' un métal monovalent. On peut encore l'écrire d'une façon plus simple :  $\bar{A}^9(UO^2)^3, M'M'', 9H^2O$ . En raison de la similitude de tous ces composés, WYROUBOFF propose de les considérer comme les sels d'un acide complexe non isolé qui répondrait à la formule :  $(C^2H^3O^2)^3H^3)^3, 9H^2O$ .

En 1896, FAY (12) étudie l'action catalytique des sels d'uranyle sur la décomposition de différents acides organiques à la lumière solaire. Il isole par hasard le malonate d'uranyle, auquel il attribue la formule  $(CO^2-CH^2-CO^2)UO^2, 3H^2O$ , sans décrire ses propriétés.

En 1899, ROSENHEIM (13) prépare un oxalate basique,  $2UO^3, C^2O^3, 7H^2O$  ainsi que certains composés doubles formés par l'oxalate d'uranyle d'une part, et les oxalates des métaux alcalins et alcalino-terreux d'autre part.

La même année, K. DITTRICH (14) étudie, au point de vue physico-chimique (surtout au point de vue de la conductibilité électrique) les solutions de différents sels organiques d'uranyle. Pour obtenir ces solutions, il dissolvait à la température ordinaire l'acide uranique  $UO^3, H^2O$  dans les acides dilués (ces produits étant placés en quantité théorique pour former les sels neutres), au moyen d'une agitation mécanique prolongée; mais, dans le cours de son travail, il n'isole aucun des sels dont il a obtenu les solutions. Dans son mémoire, il insiste aussi sur la grande facilité avec laquelle les sels d'uranyle donnent des sels complexes.

Nous trouvons ensuite, en 1900, une publication de ZEHENTER (9) concernant l'acétate d'uranyle et surtout les acétates basiques d'uranyle, qu'il obtient par dissociation par l'eau à froid et à chaud de l'acétate neutre.

Puis, ITZIG (15) confirme, en 1902, les travaux de PÉLI-

(12) FAY.— Am. J., 18, p. 281, (1896).‡

(13) ROSENHEIM.— Zeit. anorg. Ch., 20, p. 284 (1899).

(14) K. DITTRICH.— Zeit. f. phys. Ch., 29, p. 449 (1899).

(15) ITZIG.— Ber. Dtsch. Ch. Ges., 34, p. 3822 (1901).

GOT en ce qui concerne le tartrate d'uranyle; toutefois, il propose par suite de la grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire de ce sel, qui est sept fois plus élevé environ que celui des tartrates neutres, de le considérer, non comme tel, mais comme une combinaison complexe uranique, comme un acide tartro-uranique, et il développe la formule ainsi :  $\text{COOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2-\text{UO}^2\text{OH}$ .

Il signale aussi l'existence du malate neutre, qu'il ne peut obtenir cristallisé, mais qu'il considère comme le précédent, par suite de son activité optique et, par similitude, comme un corps de formule complexe qu'on pourrait représenter de la même façon :  $\text{COOH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{UO}^2\text{OH}$ .

En 1904, RIMBACH (16) étudie quelques sels doubles de divers acides organiques, comme les propionates doubles, les butyrates doubles et les valérates d'uranyle et de sodium ou de potassium.

Quelques années plus tard, WYROUBOFF (17), en 1910, publie un travail très intéressant sur les oxalates doubles et les classe en quatre groupes répondant aux types suivants :

- 1°)  $\text{UO}^3\text{R}^2\text{O}^2\text{C}^2\text{O}^3$
- 2°)  $\text{UO}^32\text{R}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3$
- 3°)  $2\text{UO}^33\text{R}^2\text{O}^5\text{C}^2\text{O}^3$
- 4°)  $2\text{UO}^3\text{R}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3$

En 1912, MAZZUCHELLI et d'ALCEO (18) cherchent à déterminer dans quelles conditions les sels d'uranyle donnent naissance à des complexes. D'après eux, le cas le plus simple est celui où le sel complexe est beaucoup moins soluble que chacun des composants; dans ces con-

(16) RIMBACH.— Ber. Dtsch. Ch. Ges., 37, p. 461 (1904).

(17) WYROUBOFF.— B. Soc. fr. Min., 32, p. 340 (1910).

(18) MAZZUCHELLI et d'ALCEO.— Atti. d. R. Accad. Lincei. Roma, 21 (II), p. 622 (1912).

ditions, il se sépare par précipitation. Au contraire, lorsque le complexe est très facilement soluble, on peut affirmer son existence lorsque les deux composants ont une solubilité anormale, surtout si l'un d'eux est peu soluble. Dans les autres cas, on ne doit cependant pas conclure à l'absence de sel complexe, mais on peut être assuré que sa stabilité est très faible. Au cours de ces recherches, ils ont constaté que les composés azotés ne donnaient pas de complexe avec les sels d'uranyle. Ainsi, l'acide aminoacétique, l'asparagine, l'acide aminobenzoïque, l'acide sulfanilique à l'état de sel alcalin ou alcalino-terreux, traités par le nitrate ou le sulfate d'uranyle, laissent précipiter soit un sel neutre d'uranyle, soit un sel basique, mais pas de sel double. Ils décrivent les sels suivants : l'asparaginate d'uranyle, sel jaune verdâtre partiellement hydrolysable par l'eau de formule  $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; l'aminobenzoate d'uranyle, jaune verdâtre aussi, devenant cristallin à chaud, de composition  $\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; le sulfanilate d'uranyle, qu'ils obtiennent en concentrant au bain-marie le mélange des deux sels composants, et auquel ils attribuent la formule d'un sel basique jaune orangé :  $\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Enfin, en novembre 1913, MAZZUCHELLI et PERRET (19) déterminent les spectres d'absorption des solutions de certains sels d'uranyle (tartrate, malate, quinate, lactate, salicylate, glycolate), en s'attachant surtout à leur variation avec l'alcalinité du liquide, alcalinité qu'ils obtiennent par addition de base convenable (potasse, pyridine). Pour préparer leurs solutions, ils opèrent par double décomposition entre le chlorure d'uranyle et le sel alcalin voulu, puis ils les additionnent d'une quantité convenable de base, jusqu'à commencement de précipité.

L'exposé que nous venons de faire nous montre que les

(19) MAZZUCHELLI et PERRET.— Atti. d. R. Accad. Lincei. Roma, 22 (II), p. 546 (1913).

sels organiques uraniques ont été peu étudiés, en général. A part l'acétate et l'oxalate, il en est bien quelques-uns qui ont été décrits, mais d'une façon très incomplète, tant au point de vue de leur état d'hydratation qu'au point de vue de leurs propriétés. D'autre part, ces corps, par leurs procédés même de préparation, n'ont pas toujours été obtenus dans un grand état de pureté. Ils peuvent, en effet, contenir une plus ou moins grande proportion soit d'azotate d'uranyle, soit de sel double, ainsi que l'ont indiqué WYROUBOFF (10) et ZEHENTER (9) dans leur étude sur l'acétate d'uranyle.

Pour éviter toutes ces causes d'erreur, nous avons préparé tous nos sels par action directe de l'hydrate uranique pur  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sur les acides organiques purs dilués.

Nous avons réussi à préparer un assez grand nombre de sels organiques d'uranyle dans un état de pureté très grand, ce qui nous a permis d'étudier avec sûreté leurs principales propriétés. Nous avons insisté à dessein sur le détail même de ces préparations, afin de permettre, dans le cas où de tels composés seraient susceptibles d'application thérapeutique, de les obtenir sous un aspect et dans un état de pureté constants.

Nous avons, pour chaque sel, déterminé ses différents états d'hydratation, recherché l'existence des sels acides, des sels basiques, mis en évidence l'action de l'eau : 1°) à froid et à chaud ; 2°) à la lumière et à l'obscurité.

Dans le cours de notre travail, nous étudierons d'abord les sels organiques uraniques dérivant : 1°) des monoacides à fonction simple de la série grasse et aromatique ; 2°) des monoacides à fonction complexe (acide-alcool, acide-phénol) ; puis ceux provenant : 1°) des biacides à fonction simple ; 2°) des polyacides à fonction complexe.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Toxicologie de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris. Nous remercions bien sincèrement notre Maître, M. le Professeur

LEBEAU, auprès de qui nous avons appris la pratique du laboratoire, de nous avoir indiqué ce sujet et de nous avoir permis, grâce à ses encouragements incessants et ses conseils éclairés, de mener notre tâche à bonne fin. Nous le prions d'agréer l'hommage de notre profonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

Nous exprimons de même notre plus vive gratitude et notre bien sincère attachement à M. LAFONT, Pharmacien en Chef de l'Hôpital de la Pitié, qui, pendant nos cinq années d'Internat, a toujours été pour nous un guide sûr et dévoué.

---



## CHAPITRE PREMIER.

---

### Sels uraniques dérivant des Monoacides à fonction simple.

---

#### Formiate d'uranyle.

---

Le formiate d'uranyle a été signalé par BERZÉLIUS comme un sel gommeux, incristallisable. Depuis cette époque, nous n'avons trouvé trace nulle part de travaux sur ce composé, exception faite toutefois pour DITTRICH (14), qui a étudié la conductibilité d'une solution de ce sel, préparée comme nous l'avons dit dans notre introduction, sans isoler pour cela le formiate lui-même. L'année dernière, MM. ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD (20) ont analysé un formiate anhydre qui avait été préparé pour eux par une grande maison industrielle.

Lorsque nous avons entrepris notre travail, l'histoire du formiate d'uranyle était donc fort incomplète.

**Formiate d'uranyle hydraté.**— Nous n'avons pu reconnaître l'existence que d'un seul hydrate, c'est le monohydrate :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$ .

(20) ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD. — B. Soc. Chim., (4), t. 13, p. 221 (1913, — (4), t. 11, p. 1037 (1912).

**Formiate monohydraté.** — PRÉPARATION. — Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, nous plaçons 100 gr. de monohydrate uranique  $\text{UO}^3, \text{H}_2\text{O}$  pur (21) avec 700 à 800 cc. d'eau distillée; dès que la température atteint  $80^\circ$  environ, nous ajoutons 60 à 70 cc. d'acide formique pur et nous agitons, jusqu'à dissolution complète. Lorsque la solution a diminué de moitié de son volume, nous l'abandonnons au refroidissement. Le produit cristallin qui prend naissance est essoré, puis séché convenablement à l'air.

ANALYSE. — Avant de faire l'analyse de ce sel, nous avons constaté que ce produit, séché à l'air, placé ensuite sous une cloche à acide sulfurique, ne changeait pas sensiblement de poids ( $1\%$  environ).

La composition de ce sel a été établie en soumettant à l'analyse des échantillons provenant de préparations différentes et n'ayant subi d'autre traitement que cette dessiccation sur l'acide sulfurique dont nous venons de parler.

(21) Pour obtenir l'oxyde uranique monohydraté pur, nous avons employé l'un ou l'autre des procédés indiqués par M. LEBEAU (21 bis). Nous les rappellerons ici brièvement. Le premier consiste à exposer à l'étuve à  $150^\circ$ , pendant une quinzaine de jours, de l'azotate d'uranyle à  $2\text{H}_2\text{O}$  pur, préparé spécialement. Dans ces conditions, ce sel se décompose en libérant de l'acide azotique et en laissant l'acide uranique presque complètement privé d'azotate. Pour avoir l'acide uranique pur, il suffit de le laver à l'eau pour le débarrasser complètement de produits solubles nitrés, ce que l'on constate facilement au moyen du réactif à la diphénylamine.

Le deuxième procédé consiste à calciner d'abord à une température d'environ  $300^\circ$  le même azotate d'uranyle à  $2\text{H}_2\text{O}$  pur, puis, après pulvérisation aussi complète que possible de la masse obtenue, on maintient cette poudre en présence d'un assez grand excès d'eau à l'ébullition pendant une dizaine d'heures, en renouvelant de temps en temps l'eau qui s'évapore. Dans ces conditions, l'oxyde  $\text{UO}^3$  anhydre qui s'était formé dans la calcination passe à l'état d'oxyde monohydraté cristallisé  $\text{UO}^3, \text{H}_2\text{O}$ , et l'azotate non décomposé entre en solution. On prive facilement, par lavage et décantation, l'oxyde monohydraté du nitrate qui pourrait le souiller.

(21 bis) LEBEAU. — C. R., t. 154, p. 1612 (1912).

Son analyse a été faite par combustion, ce qui nous a donné le carbone et l'hydrogène ; l'uranium a été dosé à l'état de  $U^3O^8$  par calcination directe à l'air ; voici les résultats de nos dosages :

|               | 1°    | 2°    | 3°    | Calculé pour<br>( $HCO^2$ ) $^2UO^2, H^2O$ |
|---------------|-------|-------|-------|--------------------------------------------|
| C %/0....     | 6,08  | 6,20  | 6,16  | 6,34                                       |
| H %/0....     | 1,09  | 1,09  | 1,07  | 1,05                                       |
| $U^3O^8$ %/0. | 74,38 | 74,37 | 74,35 | 74,28                                      |

Le produit obtenu à la température ordinaire et séché dans un dessiccateur à acide sulfurique correspond à la formule du formiate neutre d'uranyle à une molécule d'eau :  $(HCO^2)^2UO^2, H^2O$ .

PROPRIÉTÉS. — Ce monohydrate se présente en beaux cristaux jaunes octaédriques, réagissant fortement sur la lumière polarisée. Sa solubilité dans l'eau à  $+15^\circ$  correspond pour 100 cc. de solution à 7 gr. 20. Une telle solution additionnée d'acide formique abandonne à  $0^\circ$  le même monohydrate. Une solution saturée de formiate d'uranyle ne se conserve pas ; le sel se dissocie au bout de quelques heures en acide formique libre et en un sel basique qui sera étudié plus loin. Il est peu soluble dans l'acide formique concentré qui le précipite de ses solutions aqueuses en très beaux cristaux. Ces cristaux sont constitués par le même hydrate et non par un sel acide, ainsi que le montre le pourcentage en  $U^3O^8$  qu'ils donnent :

|                      | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>( $HCO^2$ ) $^2UO^2, H^2O$ |
|----------------------|--------|--------|--------------------------------------------|
| Prise d'essai.....   | 0,7004 | 0,5260 | —                                          |
| $U^3O^8$ trouvé..... | 0,5193 | 0,3903 | —                                          |
| $U^3O^8$ %/0.....    | 74,14  | 74,20  | 74,28                                      |

Dans l'alcool méthylique, sa solubilité à  $+18^\circ$  est de 4 gr. 90 pour 100 cc. de solution ; il est à peine soluble

dans l'alcool éthylique à 90°, insoluble dans l'éther anhydre et aqueux, le sulfure de carbone, l'acétone, la benzine, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole.

ETUDE DE LA DÉSHYDRADATION. — Nous avons ensuite étudié la déshydratation de ce sel. Le séjour prolongé dans un dessiccateur à acide sulfurique n'a pas d'action ; après 48 heures le poids est rigoureusement constant. Il en est de même dans le vide en présence d'acide sulfurique ou même d'anhydride phosphorique.

Si l'on essaie de le déshydrater en faisant intervenir une élévation de température, on voit qu'un séjour même très prolongé à l'étuve ne produit aucune variation de poids à 100°-110°, à condition toutefois que le sel soit préalablement séché sur l'acide sulfurique. C'est ce que nous montre le tableau suivant :

| (1)                                                   | (2)             | (3)             |
|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Echantillon contenant<br>1,75 % d'eau d'interposition | Echantillon sec | Echantillon sec |
| Poids initial . . . . . = 1,2113                      | 6,1760          | 1,5070          |
| Après 2 heures . . . . . = 1,1860                     | 6,1730          | 1,5055          |
| — 3 heures . . . . . = 1,1463                         | 6,1730          | 1,5055          |
| — 6 heures . . . . . = 1,1329                         | 6,1730          | 1,5055          |
| — 10 heures . . . . . = 1,1325                        | 6,1736          | 1,5062          |
| — 16 heures . . . . . = 1,1325                        | 6,1730          | 1,5057          |
| — 19 heures . . . . . = 1,1323                        | 6,1730          | 1,5057          |
| — 28 heures . . . . . = 1,1321                        | 6 1728          | 1,5057          |
| Perte totale de poids . = 0,0792                      | 0,0032          | 0,0013          |
| Perte % . . . . . = 6,53                              | 0,0005          | 0,0008          |

Les échantillons 2 et 3 sont parfaitement stables à 100° ; par contre, avec un sel humide, comme c'est le cas de l'échantillon, il y a une altération qui entraîne une décomposition partielle du corps ; ainsi, dans cette expérience, nous voyons que la perte de poids s'est élevée à 6,53 % et qu'elle s'est produite presque entièrement dans les trois

premières heures. En retranchant de 6,53 % la quantité quantité d'eau contenue primitivement dans le sel, c'est-à-dire 1,75 %, la perte de poids devient sensiblement 4,78 %. De plus, le produit provenant de cette opération a donné une teneur en uranium qui, exprimée en  $U^3O^8$  est de 78,19 %.

Si on rapproche ces nombres de ceux qui correspondraient au formiate anhydre, soit pour 100 :  $H^2O=4,75$  et  $U^3O^8=77,98$  %, on serait tenté de conclure à une simple déshydratation. Il n'en est rien, car le composé ainsi obtenu a perdu la propriété d'être complètement soluble dans l'eau.

A 150-160°, la perte de poids atteint après deux heures 4,80 % (une partie de sel prélevé à ce moment est entièrement soluble dans l'eau), puis elle augmente dans la suite, excessivement lentement, entraînant alors la décomposition du sel par perte d'acide formique. Un coup d'œil sur les chiffres ci-dessous nous montre la marche de cette déshydratation et de cette décomposition ultérieure :

|                             | 1°                   | 2°                |
|-----------------------------|----------------------|-------------------|
| Poids initial.....          | = 6,1730.....        | 1,5057            |
| Après 2 heures.....         | = 5,8770.....        | 1,4334            |
| — 7 heures.....             | = 5,8755             |                   |
| — 10 heures.....            | = 5,8725             |                   |
| — 14 heures.....            | = 5,8705             |                   |
| — 18 heures.....            | = 8,8690             |                   |
| — 25 heures.....            | = 5,8690             |                   |
| Perte de poids ap. 2 heures | = 0,2969 soit 4,80 % | 0,073 soit 4,80 % |
| Perte totale de poids.....  | = 0,3080 soit 4,98 % |                   |

Par calcination directe à l'air en creuset ouvert ou fermé, il donne toujours l'oxyde  $U^3O^8$ , contrairement à ce que MM. ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD (22) ont ob-

(22) Si ces auteurs admettaient au contraire avec nous qu'il se forme  $U^3O^8$  dans la calcination de leur formiate et s'ils comparaient alors le pourcentage d'oxyde trouvé par eux dans ce sel (75,08 % et 74,45) à celui d'oxyde  $U^3O^8$  fournit théoriquement par le formiate monohydraté

servé dans la calcination de leur formiate anhydre qui leur fournit en creuset fermé l'oxyde  $\text{UO}^2$ , et en creuset ouvert ce même oxyde souillé d'oxyde uranique. L'oxyde que nous obtenons ainsi a l'aspect cristallin, présente une couleur noire et paraît être une pseudo-morphose du formiate primitif. Nous avons réduit un échantillon de cet oxyde dans l'hydrogène à  $1100^\circ$  jusqu' à poids constant et voici les résultats que nous avons trouvés :

| Poids initial d'oxyde | Poids de $\text{UO}^2$ trouvé | Poids de $\text{UO}^2$ calculé        |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
|                       |                               | pr $0,7035$ d' $\text{U}^3\text{O}^8$ |
| 0,7035                | 0,6772                        | 0,6762                                |

Cela nous montre nettement que l'oxyde obtenu par calcination directe du formiate à l'air est bien l'oxyde  $\text{U}^3\text{O}^8$  et non l'oxyde  $\text{UO}^2$ .

D'autre part, après calcination du formiate à l'air, nous avons repris l'oxyde obtenu par l'acide azotique, puis après concentration au bain-marie, nous l'avons calciné de nouveau et nous avons comparé les chiffres d'oxyde obtenus dans les 2 cas :

| Prise d'essai | Calcination directe | Redissolution dans<br>$\text{AzO}^3\text{H}$ et 2 <sup>e</sup> calcination |
|---------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 0,6127        | oxyde = 0,4551      | $\text{U}^3\text{O}^8$ = 0,4550                                            |
| 0,7061        | oxyde = 0,5237      | $\text{U}^3\text{O}^8$ = 0,5235                                            |

Nous voyons encore que l'oxyde obtenu après calcination est bien constitué par de l'oxyde  $\text{U}^3\text{O}^8$ .

**ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS DE FORMIATE D'URANYLE.** — Une solution aqueuse saturée de formiate, abandonnée à elle-même, laisse déposer au bout de quelques heures un abondant précipité blanc

(74,28 %), ils concluraient avec nous qu'ils ont analysé non pas le formiate anhydre, mais un formiate monohydraté ayant subi une décomposition semblable à celle que nous avons signalée plus haut pendant le séjour de 2 heures à  $100^\circ$  qu'ils lui ont fait subir dans le but de le déshydrater.

jaunâtre cristallisé en prismes tronqués aux angles, réagissant fortement sur la lumière polarisée. Ce précipité, recueilli, lavé, essoré et séché sur l'acide sulfurique est un formiate basique répondant à la formule :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$  ;  $\text{UO}^32\text{H}^2\text{O}$ , ainsi que l'établissent les deux analyses suivantes :

|                                      | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|--------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                           | 3,23  | 3,38  | 3,43                                                                                                |
| H %/0.....                           | 1,17  | 1,19  | 1,14                                                                                                |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0... | 80,15 | 80,05 | 80,21                                                                                               |

C'est ce même composé qui se produit lorsqu'on soumet à l'ébullition, pendant quelques minutes, une solution concentrée de formiate, comme le prouvent les combustions ci-dessous :

|                                      | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|--------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                           | 3,17  | 3,25  | 3,42                                                                                                |
| H %/0.....                           | 1,22  | 1,21  | 1,14                                                                                                |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0... | 80,01 | 80,00 | 80,21                                                                                               |

Ce sel, maintenu pendant une heure au plus au sein de la solution en ébullition, donne finalement de l'acide uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ , comme l'établissent les résultats qui suivent :

|                                                   | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}^2$ |
|---------------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                                | 0,5504 | 1,5690 | —                                                 |
| Après calcination U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> . | 0,5053 | 1,4450 |                                                   |
| soit U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0.....       | 91,80  | 92,09  | 92,34                                             |

Ce fait est en parfait accord avec les conditions de stabilité des hydrates uraniques établies par LEBEAU (23) et en contradiction avec les affirmations de MM. ŒSCHNER

(23) LEBEAU. — C. R., t. 154, p. 1808 (1912).

DE CONINCK et RAYNAUD qui, dans cette opération, prétendent avoir obtenu l'hydrate ( $\text{UO}^3\text{2H}^2\text{O}$ ).

Les solutions diluées de formiate d'uranyle ne sont pas stables ; même à l'obscurité, ce sel se dissocie, lentement il est vrai, en acide formique et formiate basique très nettement cristallisé.

Nous avons étudié aussi l'influence de la lumière sur les solutions aqueuses de ce sel ; c'est dans ce but que nous avons exposé à son action : 1°) une solution aqueuse de formiate d'uranyle à 2 % ; 2°) une solution aqueuse de formiate à 2 % en présence d'un petit excès d'éther.

Ces deux solutions ont été versées dans deux flacons incomplètement remplis et abandonnés pendant trois mois à la lumière du jour. Très rapidement, il se produit une altération mise en évidence par l'apparition d'un hydrate violet uranoso-uranique, analogue à celui qui se produit pour les solutions aqueuses d'oxalate uranique et aussi pour celles d'acétate uranique, la liqueur surnageante étant verdâtre et acide au tournesol. Dans ce cas, cependant, la transformation n'est pas aussi complète ; car, par suite de l'instabilité des solutions aqueuses de formiate d'uranyle, un dépôt abondant de sel basique se forme et ce dernier n'est plus alors que très lentement transformé. Le précipité jaune sale a été recueilli, lavé et essoré ; par exposition à l'air, il est devenu couleur jaune pâle et, versé dans l'eau bouillante, il s'y est dissous partiellement. Nous avons, dans ce produit, dosé l'uranium par calcination à l'air :

|                                    | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>( $\text{HCO}^2$ ) $^2\text{UO}^3$ , $\text{H}^2\text{O}$ , $\text{UO}^3$ , $\text{2H}^2\text{O}$ |
|------------------------------------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                 | 1,5450 | 0,3963 | —                                                                                                                 |
| Après calcination...               | 1,2480 | 0,3193 |                                                                                                                   |
| Soit $\text{U}^3\text{O}^8$ %..... | 80,77  | 80,56  | 80,21                                                                                                             |

Nous voyons donc que le produit analysé contient presque uniquement du formiate basique, mélangé d'une très

petite quantité d'oxyde dihydraté provenant de l'oxydation à l'air de l'hydrate uranoso-uranique.

En présence d'éther, l'action est identique, mais peut-être moins rapide ; le produit qui se dépose est constitué comme précédemment par du formiate basique blanc jaunâtre mélangé d'une faible portion d'hydrate violet uranoso-uranique.

Dans une troisième expérience, nous avons soumis à l'action de la lumière solaire une solution aqueuse à 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> de formiate, placée dans un tube à essai de 18 cm. de haut sur 2 cm. de large, mais en la soustrayant complètement à l'action de l'air et en recueillant les produits gazeux provenant de la réaction. Dans ces conditions, on observe d'abord rapidement un précipité blanc jaunâtre de formiate basique, et la liqueur verdit ; dans la 2<sup>e</sup> journée, celle-ci devient franchement verte en même temps que l'on voit apparaître quelques bulles gazeuses ; puis, dans les jours suivants, la réaction gazeuse se continue lentement sans qu'on remarque aucune modification dans l'aspect de la liqueur ; enfin, au bout d'une quinzaine de jours, il se forme un précipité vert de formiate uraneux, en même temps que la liqueur se décolore. Pendant ce temps, il continue à se dégager, lentement d'ailleurs, une petite quantité de gaz. Au bout d'un mois, le précipité n'est constitué que d'un mélange de formiate basique uranique et de formiate uraneux. Les gaz analysés sont constitués par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Cela nous montre nettement que l'air joue une action importante dans les premières expériences que nous avons faites ; en effet, il nous masque complètement la formation du sel uraneux qui se transforme au fur et à mesure en acide formique d'une part et en oxyde violet hydraté uranoso-uranique d'autre part.

MM. ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD ont dit avoir

obtenu un oxyde uraneux en exposant à la lumière une petite quantité de leur formiate anhydre, en présence d'un excès d'alcool méthylique pur. Le résultat de leur observation nous a surpris et nous nous sommes permis de recommencer, dans des conditions semblables aux leurs, la même expérience.

Pendant quatre mois, nous avons maintenu à l'action de la lumière du formiate d'uranyle en présence d'alcool méthylique. Nous avons remarqué que d'abord le formiate se dissolvait puis cette solution laissait précipiter un composé violet-foncé qui s'est maintenu avec cette couleur pendant toute la durée de l'expérience. L'alcool méthylique surnageant est nettement acide.

Ce précipité violet est non un oxyde uraneux, mais un hydrate violet d'oxyde uranoso-uranique. En effet, celui-ci ayant été recueilli, lavé et essoré, une partie en a été laissée à l'air, la couleur violette primitive est passée au jaune pâle, en même temps que le produit s'est transformé en dihydrate uranique  $\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ , ainsi que le montre les deux analyses ci-dessous :

|                                    | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|------------------------------------|--------|--------|----------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                 | 0,3802 | 0,4542 |                                                    |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé..... | 0,3305 | 0,3953 |                                                    |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.....      | 86,92  | 87,02  | 87,18                                              |

Une autre partie a été versée dans l'eau à l'ébullition et maintenue ainsi pendant une dizaine d'heures; elle nous a donné finalement un produit blanc jaunâtre que l'analyse nous a permis de considérer comme étant de l'acide uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ .

|                                    | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ |
|------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                 | 0,2522 | 0,3234 |                                                   |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé..... | 0,2321 | 0,2979 |                                                   |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.....      | 92,04  | 92,12  | 92,44                                             |

Ces dosages nous montrent nettement que, même dans l'alcool méthylique, l'oxyde formé sous l'action de la lumière solaire est encore un hydrate violet d'oxyde uranoso-uranique, semblable à ceux signalés par EBELMEN et ALOY.

**Formiate anhydre.** — Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, un formiate d'uranyle anhydre a été signalé par MM. GESCHNER DE CONINCK et RAYNAUD, auxquels il avait été fourni par une grande maison industrielle. Ces auteurs ont donné son analyse, mais n'ont pas indiqué son mode de préparation. Nous regrettons vivement ce fait, car nous aurions pu alors comparer les propriétés de ce sel anhydre à celles de celui que nous avons obtenu.

**PRÉPARATION.** — Il suffit de maintenir pendant 2 heures à 150° le sel précédent préalablement séché sur l'acide sulfurique.

Le sel ainsi obtenu est blanc jaunâtre, il est entièrement soluble dans l'eau. Nous avons dosé, par combustion, le carbone et l'hydrogène et, par calcination à l'air, déterminé son pourcentage en  $U^3O^8$  :

|                   | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $HCO^2$ ) $_2UO^2$ |
|-------------------|-------|-------|--------------------------------------|
| C %/0.....        | 6,42  | 6,48  | 6,65                                 |
| H %/0.....        | 0,62  | 0,61  | 0,55                                 |
| $U^3O^8$ %/0..... | 78,08 | 78,02 | 77,98                                |

Ce sel reprend son eau d'hydratation à l'air à la température ordinaire.

**Formiate basique.** — Il se forme par dissociation d'une solution saturée de formiate neutre soit à froid, soit à chaud.

Le produit obtenu est blanc jaunâtre, parfaitement cristallisé, et il répond à la formule que nous avons établie

plus haut :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ . Il est légèrement soluble dans l'eau, à chaud il est facilement hydrolysé et se transforme en acide uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$  par perte d'acide formique.

Ce sel, maintenu à  $100^\circ$ , garde un poids sensiblement constant, mais, à  $150^\circ$ , il perd rapidement (2 heures), 2,62 % de son poids, puis il continue à perdre de l'eau et de l'acide formique excessivement lentement dans la suite. Cette perte de 2,62 % correspond à celle d'une molécule d'eau qui représente théoriquement 2,56 % du poids initial. Ainsi, à  $150^\circ$ , nous avons un composé répondant à la formule :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ .

*En résumé*, le produit obtenu par cristallisation d'une solution d'acide uranique dans l'acide formique dilué est constitué par du formiate neutre d'uranyle à une molécule d'eau :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$ . Ce sel, préalablement séché sous l'acide sulfurique, est stable à  $100^\circ$  ; il abandonne son eau d'hydratation à  $150^\circ$ , pour donner le sel anhydre après 2 heures de séjour à cette température. Il est dissocié facilement par l'eau avec formation d'un sel basique de formule :  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}; \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ .

Enfin, ses solutions, abandonnées à la lumière, sont très instables et laissent précipiter d'abord le sel basique, puis de l'oxyde violet uranoso-uranique.

---

## Acétate d'uranyle.

---

L'acétate d'uranyle est certainement le sel organique d'uranyle le mieux connu. Il a donné lieu à de nombreuses publications.

Tous les auteurs l'ont préparé par calcination de l'azotate d'uranyle vers  $300^{\circ}$ , dissolution de la masse rouge obtenue dans l'acide acétique et concentration de la solution jusqu'à cristallisation. L'azotate d'uranyle non décomposé reste dans les eaux-mères.

PÉLIGOT (1), WERTHEIM (3), ZEHENTER (9) ont obtenu ainsi par cristallisation à la température ordinaire l'hydrate à 2 molécules d'eau du sel neutre.

*Acétate dihydraté.* — Cet hydrate cristallise en prismes rhomboïdaux obliques dont les angles ont été déterminés par SCHABUS (24) et par GROTH (25).

D'après WERTHEIM, cet hydrate ne perd complètement son eau qu'en se décomposant vers  $275^{\circ}$ . ZEHENTER, au contraire, obtient le sel anhydre en maintenant à  $110^{\circ}$  pendant 2 heures l'hydrate à  $2H_2O$ , vers  $275^{\circ}$ , il ne reste plus que l'oxyde  $UO_3$  presque pur.

ÆSCHNER DE CONINCK (26) a déterminé les produits qu'il donne par distillation sèche, il a caractérisé la présence d'anhydride carbonique, d'acétone, d'eau, d'acide acétique et le résidu est constitué d'oxyde uraneux noir  $UO_2$  pyrophorique qui se transforme à l'air en oxyde noir  $U_2O_5$ . Pour ZEHENTER, le résidu de la calcination à l'air est constitué par l'oxyde noir  $U_2O_5$ .

(24) SCHABUS. — *Best. der. Kryst. Ges. Wien.*, p. 46 (1855).

(25) GROTH. — *Chem. Kryst. Leipzig*, III, p. 72 (1910).

(26) ÆSCHNER DE CONINCK. — *Bull. Accad. Belg.*, p. 992 (1908).

ZEHENTER détermine sa solubilité dans l'eau et la fixe à 7,694 pour 100 parties d'eau à la température de 15°; il étudie aussi l'action de l'eau sur ses solutions à froid et à chaud, à la lumière et à l'obscurité. A l'obscurité, les solutions d'acétate d'uranyle sont stables; à la lumière solaire, au contraire, elles se décomposent avec production de gaz et d'un corps violet brun d'oxyde uranoso-uranique qui, par lavage à l'eau froide, se transforme en un composé jaune de formule  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ .

A la lumière diffuse, il se sépare d'une solution concentrée d'acétate des cristaux microscopiques d'un acétate basique répondant à la formule :  $\text{UO}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2, \text{UO}^2(\text{OH})^2$  3 1/2  $\text{H}^2\text{O}$  facilement hydrolysable par l'eau chaude et perdant ses 3 1/2 molécules d'eau à 150°.

Par évaporation au bain-marie, les solutions à plus de 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d'acétate, sont hydrolysées rapidement et laissent déposer un précipité jaune soufre presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et constitué presque entièrement par un autre acétate basique de formule  $\text{UO}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2, 2 \text{UO}^2(\text{OH})^2$ . On obtient aussi ce même produit en soumettant pendant 6 heures à 140° en tube scellé, des solutions concentrées d'acétate d'uranyle. RIBAN (27), dans les mêmes conditions, en opérant avec des solutions diluées a obtenu de « l'hydroxyde d'uranyle »  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ .

ALOY (28), en exposant à la lumière solaire, une solution d'acétate en présence d'une petite quantité d'éther a obtenu un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique qui, décanté et traité par l'eau à l'ébullition pendant un temps assez long, se transforme en « acide uranique »  $\text{UO}^2(\text{OH})^2$ .

A côté de ces recherches purement chimiques, un certain nombre d'auteurs ont étudié, d'une façon plus spéciale, l'action de la lumière solaire sur les solutions de ce sel.

C'est ainsi que BACH (29) affirmait tout d'abord la stabi-

(27) RIBAN.— C. R., 93, p. 1140 (1881).

(28) ALOY.— B. Soc. Chim. (3), t. XXV, p. 344 (1901).

(29) BACH.— Mon. scient. (4), VII, p. 669 (1904).

lité des solutions d'acétate d'uranyle à la lumière solaire, mais par contre il remarquait que la présence d'anhydride carbonique déterminait, dans ces mêmes solutions, une réduction rapide. Au contraire EULER (30) prétend que, même en l'absence d'anhydride carbonique, les solutions de ce sel sont décomposées par action de la lumière seule. Enfin BACH (31) reprend complètement la question et après avoir confirmé l'opinion d'EULER détermine les conditions les plus favorables à cette action; celle ci est d'autant plus intense et d'autant plus rapide que les solutions sont plus concentrées. Il remarque en outre que, dans les mêmes conditions d'éclairage et de concentration, les temps observés entre le début de l'expérience et l'apparition d'un trouble sensible de la solution, sont, pour des tubes de même diamètre, d'autant plus courts que la hauteur du liquide dans ces tubes est plus élevée.

BACON (32) étudia l'action catalytique de l'acétate d'uranyle sur la décomposition de l'acide oxalique à la lumière solaire; il l'attribua non à la radioactivité du sel mais plutôt à sa fluorescence. L'acétate d'uranyle peut décomposer ainsi jusqu'à 15 fois son poids d'acide oxalique.

Les spectres d'absorption des solutions de ce sel ont été étudié à plusieurs reprises par JONES et STRONG (33).

**Acétate trihydraté.** — Cet hydrate a été obtenu en laissant cristalliser une solution d'acétate d'uranyle à une température inférieure à 10°. Seul WERTHEIM (3) l'a signalé jusqu'ici. Son système de cristallisation a été étudié par GROTH et SCHABUS.

Il se présente sous forme d'octaèdres quadratiques.

D'après WERTHEIM, il perd une molécule d'eau à 100° et le reste de son eau en se décomposant vers 275°.

(30) EULER. — Ber. Deutsch. Ch. Ges., 37, p. 3411 (1904).

(31) BACH. — Ber. Deutsch. Ch. Ges., 32, p. 1672 (1906).

(32) BACON. — The Philippine journal of science, 2, p. 129 (1907).

(33) JONES et STRONG. — Phys. Z., X., p. 499 (1909). — Am. Ch. J. XLIII, 43, p. 97 (1910).

**Acétate anhydre.** — Ce composé a été obtenu par ZEHENTER en maintenant l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  à  $110^\circ$  pendant 2 heures.

VANINO (34) l'obtient cristallisé en chauffant un mélange de nitrate d'urane cristallisé et d'anhydride acétique en excès, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique. Le sel ainsi préparé est formé de beaux cristaux jaunes.

Nous venons de voir dans cet exposé bref que l'acétate d'uranyle est assez bien connu, mais nous avons tenu à faire par notre procédé de l'acétate parfaitement pur et reprendre ensuite sur certains points l'étude de ce composé.

**Acétates neutres hydratés.** — Nous avons isolé 2 hydrates de ce sel : le 1<sup>er</sup> à  $2\text{H}_2\text{O}$  ; le 2<sup>e</sup> à  $3\text{H}_2\text{O}$ .

1<sup>o</sup> **Acétate dihydraté.** — Pour le préparer, nous délayons dans 600 cc. à 700 cc. d'eau 100 gr. d'acide uranique  $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$  et nous portons au bain-marie. Lorsque la température atteint  $80^\circ$  environ, nous ajoutons 50 cc. d'acide acétique ; après dissolution complète de l'oxyde et concentration jusqu'à 200 ou 300 cc., nous laissons cristalliser à la température du laboratoire.

**ANALYSE.** — Nous avons obtenu ainsi un sel jaune verdâtre nettement cristallisé ; après essorage convenable à l'air, nous l'avons maintenu jusqu'à poids constant dans un dessiccateur à acide sulfurique pour le sécher complètement, tout en notant sa perte de poids. Au bout de 24 heures, il a perdu toute son eau d'interposition qui, d'ailleurs, existe en très faible proportion pour un produit bien essoré (0,25 à 0,50 %). Nous avons alors fait l'analyse du sel ; par combustion nous avons dosé le carbone et l'hydrogène et après calcination à l'air nous avons pesé l'uranium à l'état d' $\text{U}_3\text{O}_8$ .

(34) VANINO. — Chem. Ztg., XXXV, p. 1005 (1911).

|                                      | 1 <sup>re</sup> combustion | 2 <sup>e</sup> combustion | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> ,2H <sup>2</sup> O |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/.....                            | 11,08                      | 11,16                     | 11,30                                                                                              |
| H %/.....                            | 2,46                       | 2,46                      | 2,37                                                                                               |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/.... | 66,16                      | 66,12                     | 66,22                                                                                              |

Le sel que nous avons ainsi obtenu répond à la formule de l'hydrate à 2 molécules d'eau : (CH<sup>3</sup>CO<sup>2</sup>)<sub>2</sub>UO<sup>2</sup>,2H<sup>2</sup>O.

PROPRIÉTÉS.— Ce sel est jaune verdâtre fluorescent nettement cristallisé en prismes rhomboïdaux, identique à celui isolé par les divers auteurs. Il est assez soluble dans l'eau, nous avons trouvé un chiffre voisin de celui signalé par ZEHENDER : (7 gr. 73 pour 100 cc. de solution à la température de 17°), un peu moins soluble dans l'alcool méthylique (environ 5 %/), et dans l'alcool éthylique (1 à 2 %/), peu soluble dans l'acétone (1 %/ environ). Il est complètement insoluble dans l'éther, dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Il est à peine soluble dans l'acide acétique cristallisable ; aussi lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse saturée d'acétate d'uranyle, un grand excès de cet acide, il se dépose lentement en de très beaux cristaux que nous avons essoré rapidement et dans lesquelles nous avons dosé l'uranium par calcination, le carbone et l'hydrogène par combustion, nous avons trouvé les résultats suivants :

|                                      | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> ,2H <sup>2</sup> O |
|--------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/.....                            | 11,36 |       | 11,30                                                                                              |
| H %/.....                            | 2,47  |       | 2,37                                                                                               |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/.... | 66,06 | 66,10 | 66,22                                                                                              |

Nous voyons par là qu'en milieu acétique très concentré, le sel qui cristallise est encore l'hydrate à 2H<sup>2</sup>O et non pas un sel acide. Dans la préparation, si l'on veut obtenir un sel bien cristallisé, on a donc intérêt à opérer en milieu fortement acétique.

ETUDE DE LA DÉSHYDRATION. — Nous avons cherché à le déshydrater d'abord en le soumettant à l'action du vide sulfurique, puis à l'action de la chaleur. Dans le vide sulfurique, il perd à la longue une partie de son poids d'eau, mais excessivement lentement, ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte en jetant les yeux sur le tableau suivant :

|                  |                                            |                                            |
|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Poids initial... | 1,5056                                     | 1,8051                                     |
| Après 24 heures  | 1,5050                                     | 1,8050                                     |
| — 3 jours...     | 1,5032                                     | 1,8040                                     |
| — 5 jours...     | 1,5013                                     | 1,8015                                     |
| — 1 mois...      | 1,4927 (0,85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) | 1,7920 (0,74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) |

Soit perte de poids  $\frac{0}{100} = 0,80\frac{0}{100}$  après un mois de séjour dans le vide sulfurique.

A 100°, au contraire, la perte de poids se fait très rapidement et en 2 heures à cette température, l'hydrate à  $2H^2O$  est complètement privé d'eau ; cependant, si on l'y maintient très longtemps, il se décompose très lentement dans la suite :

| 1°                       | 2°                        |
|--------------------------|---------------------------|
| Poids initial.... 4,0870 | Poids initial..... 2,5240 |
| Après 2 heures. 3,7360   | — ..... 2,3095            |
| — 7 heures. 3,7320       | — ..... 2,3085            |
| — 10 heures. 3,7270      | — ..... 2,3062            |
| — 16 heures. 3,7210      | — ..... 2,3020            |
| — 26 heures. 3,7130      | — ..... 2,2990            |

Après 2 heures de séjour à cette température, on constate que la perte de poids dans les deux expériences sont les mêmes : 1° perte de poids :  $0,3510 = 8,51\frac{0}{100}$  — 2° perte de poids :  $0,2145 = 8,50\frac{0}{100}$ . La perte de poids correspondante à la quantité d'eau contenue dans l'hydrate est de  $8,48\frac{0}{100}$ . D'autre part, le sel obtenu ainsi est entièrement soluble dans l'eau ; de plus, nous y avons dosé l'uranium par calcination à l'air :

|                                           | 1°     | 2°     | U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids du produit.....                     | 0,5442 | 0,7580 | —                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé..... | 0,3934 | 0,5488 | —                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %.....      | 72,30  | 72,40  | 72,37                                                                                                         |

Un séjour prolongé à cette température ou à une température plus élevée entraîne la décomposition du sel par perte d'acide acétique et il devient incomplètement soluble dans l'eau. Enfin, au rouge, il donne par calcination à l'air un oxyde noir verdâtre constitué par l'oxyde U<sup>3</sup>O<sup>8</sup>.

ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS D'ACÉTATE D'URANYLE.— Les solutions d'acétate d'uranyle dans l'eau ont retenu notre attention et nous avons repris à ce sujet le travail de ZEHENTER.

D'abord, les solutions concentrées ou diluées sont stables à l'obscurité.

A la lumière diffuse et à la lumière solaire : il en est tout autrement. Nous avons maintenu à la lumière du laboratoire pendant 2 mois une solution concentrée d'acétate d'uranyle : nous avons observé au bout de quelques jours l'apparition d'un faible précipité qui a été en augmentant jusqu'au jour où nous l'avons recueilli.

Ce précipité essoré, séché convenablement à l'air, a été mis dans un dessiccateur à acide sulfurique jusqu'à poids constant (la perte de poids a d'ailleurs été très faible 0,35 %). Nous l'avons soumis ensuite à l'analyse, nous avons trouvé :

|                                 | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> ·2H <sup>2</sup> O, UO <sup>3</sup> ·2H <sup>2</sup> O |
|---------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %                             | 6,22  | 6,32  | 6,42                                                                                                                                   |
| H %                             | 1,94  | 1,93  | 1,87                                                                                                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> % | 75,22 | 75,37 | 75,41                                                                                                                                  |

Le produit qui précipite dans des conditions indiqués plus haut est donc un sel basique auquel nous attribuons

la formule suivante  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  ;  $\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ . ZEHENTHER a représenté ainsi le même composé :  $\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^2(\text{OH})^2, 2\text{H}^2\text{O}$ .

À la lumière solaire, l'action réductrice est plus profonde. Nous avons exposé à son action plusieurs solutions concentrées et cela dans diverses conditions : 1° en présence d'un petit excès d'éther ; 2° en l'absence d'éther, mais en contact avec l'air ; 3° à l'abri complet de l'action de l'air avec une solution privée d'air dissous.

La réduction la plus rapide et la plus complète se fait en présence d'éther; dans le 2° cas, elle est assez lente à se produire, mais dans le 3°, elle est très retardée.

Dans tous ces cas, il se forme un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique, mais la réaction n'est jamais complète. Nous avons étudié plus spécialement l'action de la lumière solaire sur les solutions concentrées d'acétate d'uranyle à l'air et en son absence. En présence d'air, elles laissent précipiter assez rapidement un produit violet qui, lavé à l'eau à la température ordinaire, devient jaune au bout de 2 ou 3 jours et est constitué, non pas par le monohydrate uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ , comme le dit ZEHENTER, mais par le dihydrate. Les dosages d'uranium faits sur ces produits nous ont donné les résultats suivants :

|                                              | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|----------------------------------------------|--------|--------|----------------------------------------------------|
| Prise d'essai, . . .                         | 0,2532 | 0,3454 | —                                                  |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé, . . . .       | 0,2201 | 0,2999 | •                                                  |
| $\text{U}^3\text{O}^{80}/_{100}$ , . . . . . | 86,92  | 87,10  | 87,18                                              |

En l'absence d'air, la décomposition est très retardée ; la solution se trouble rapidement, mais ne laisse déposer de l'oxyde violet que lentement. D'autre part, la réaction gazeuse ne commence pas immédiatement et ne se fait que d'une façon très lente. Nous avons recueilli ces gaz et ils sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et

de méthane ainsi que le montre la combustion ci-dessous, faite sur le gaz traité par les divers réactifs (potasse, pyrogallol, chlorure cuivreux chlorhydrique).

Calculé pour  $\text{CH}^4$

|                           |      |      |
|---------------------------|------|------|
| Volume du gaz =           | 0,96 |      |
| Contraction =             | 1,86 | 1,92 |
| Volume du $\text{CO}^2$ = | 0,98 | 0,96 |

A chaud, les solutions aqueuses concentrées s'hydrolysent rapidement. Ainsi au bain-marie, d'après ZEHENTER, des solutions de concentration supérieure à 10/100 abandonnent un précipité jaune soufre presque insoluble dans l'eau et presque entièrement constitué par un acétate basique de formule :  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{UO}^2(\text{OH})^2$ . Nous avons répété cette opération. Des solutions de concentration de 12 0/0 en acétate ont été mises au bain-marie et y ont été maintenues pendant des temps de plus en plus longs.

Dans une première expérience, nous l'avons laissée pendant une dizaine de minutes à la température du bain-marie (85°-90°) ; il s'est formé un précipité assez abondant qui, essoré, séché dans l'air sec, a été analysé par calcination directe à l'air, nous avons trouvé :

|                                   | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|-----------------------------------|--------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai....                 | 0,5286 | 0,4650 |                                                                                                                |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé.... | 0,4000 | 0,3518 |                                                                                                                |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ 0/0.....   | 75,67  | 75,65  | 75,41                                                                                                          |

Ce précipité est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et est formé presque intégralement par le sel basique précédemment étudié :  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}, \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ .

Dans une deuxième expérience, nous l'avons maintenue pendant trois quarts d'heure environ à cette même température; le précipité formé, soumis aux mêmes mani-

pulations que le précédent, nous a donné comme teneur en uranium :

|                                           | 1°     | 2°     |
|-------------------------------------------|--------|--------|
| Prise d'essai.....                        | 0,7460 | 0,5250 |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé..... | 0,6024 | 0,4237 |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> 0/0.....    | 80,75  | 80,70  |

Le sel basique primitif s'est hydrolysé pour donner un composé plus basique ; nous avons cherché à séparer une partie insoluble au moyen de l'eau comme dissolvant, mais le produit s'est dissous presque intégralement pour laisser un résidu en très faible quantité constitué par de l'UO<sup>3</sup>.2H<sup>2</sup>O. Ceci nous a montré qu'il devait y avoir un acétate plus soluble dans une solution aqueuse du premier.

Nous avons alors, dans une troisième expérience, poussé la concentration jusqu'à dessiccation, puis nous avons lavé à l'eau froide le résidu pour le priver de produit soluble, ce qui a été assez rapide, car dans ce cas, nous avons constaté presque aussitôt l'existence d'un composé à peine soluble dans l'eau. Nous avons alors essoré, séché dans l'air sec et analysé par combustion et calcination à l'air :

|                                      | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> .2(UO <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup> ) |
|--------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C 0/0.....                           | 4,76  |       | 4,81                                                                                                                   |
| H 0/0.....                           | 1,05  |       | 1,00                                                                                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> 0/0... | 84,39 | 84,34 | 84,56                                                                                                                  |

Le sel basique obtenu en poussant la concentration très loin est bien celui qui a été décrit par ZEHENTER et qui a pour formule : (CH<sup>3</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.2(UO<sup>3</sup>H<sup>2</sup>O) ; mais il ne se sépare pas d'emblée par hydrolyse d'une solution concentrée d'acétate d'uranyle ; il provient, ainsi que nous venons de le prouver, d'une décomposition par l'eau d'un sel moins basique de composition : (CH<sup>3</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.2H<sup>2</sup>O ; UO<sup>3</sup>.2H<sup>2</sup>O.

A l'ébullition, les solutions d'acétate d'uranyle, laissent déposer un produit jaune qui représente le stade ultime

de la décomposition par l'eau, il est entièrement constitué par l'hydrate uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ .

**2° Acétate trihydraté.** — Une solution concentrée à chaud d'acétate d'uranyle a été mise à cristalliser à une température inférieure à  $0^\circ$ . Le produit provenant de la cristallisation a été essoré, séché convenablement à une température très basse environ 4 à  $5^\circ$  et placé d'une part dans un dessiccateur à acide sulfurique, d'autre part dans un vase taré à la température du laboratoire qui était d'environ  $20^\circ$ . Nous avons alors déterminé sa perte de poids par simple pesée :

| Dessiccateur à $\text{SO}^4\text{H}^2$          | Laboratoire                                     | Perte de poids théorique<br>pour passer du trihydrate au<br>dihydrate. |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Poids initial.... 2,1766                        | Poids initial.... 1,2096                        | —                                                                      |
| Après 24 heures.. 2,0839                        | Après 2 jours... 1,1878                         |                                                                        |
| — 48 heures.. 2,0835                            | — 5 jours.. 1,1624                              |                                                                        |
|                                                 | — 10 jours.. 1,5760                             |                                                                        |
| Perte de poids... 0,0931                        | Perte de poids.. 0,0520                         |                                                                        |
| soit $\frac{0}{100}$ ..... 4,28 $\frac{0}{100}$ | soit $\frac{0}{100}$ ..... 4,30 $\frac{0}{100}$ | 4,06 $\frac{0}{100}$                                                   |

A une température assez basse, il existe donc un sel plus hydraté déjà signalé par WERTHEIM, qui répond à celle d'un hydrate neutre à  $3\text{H}^2\text{O}$ . Cet hydrate perd une molécule d'eau dès la température ordinaire pour donner le sel à  $2\text{H}^2\text{O}$  ; à plus haute température, il se conduit d'une façon identique au sel précédemment étudié.

**Acétate anhydre.** — Obtenu par déshydratation du sel à  $100^\circ$  pendant 2 heures (voir plus haut). Ce sel reprend son eau par exposition à l'air à la température ordinaire.

**Acétates basiques.** — 1°  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}; \text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ . — Nous avons vu plus haut dans quelles conditions il prend naissance ; c'est par ce procédé que nous l'avons obtenu. C'est aussi ce sel basique qui se forme dans le

début de l'hydrolyse des solutions concentrées d'acétate d'uranyle à la température du bain-marie. Ce sel basique est stable dans le vide sulfurique. Maintenu 2 heures à 150°, il devient anhydre. A plus haute température il se décompose lentement par perte d'acide acétique. Il se présente sous forme de petits cristaux réagissant fortement sur la lumière polarisée. Il est très peu soluble dans l'eau sans dissociation à froid, il s'hydrolyse rapidement à la température de l'ébullition avec formation d'acide acétique d'une part et d'acide uranique  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$  d'autre part. Il est insoluble dans l'alcool.

2°  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2(\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O})$ .— Provient de l'action de l'eau à la température du bain-marie sur des solutions concentrées d'acétate d'uranyle, ainsi que nous l'avons vérifié plus haut.

Ce sel est jaune foncé à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

De cette étude sur l'acétate, il résulte que : 1°) notre procédé de préparation nous permet d'obtenir l'acétate à  $2\text{H}^2\text{O}$ , donnant, ainsi que l'a déjà dit ZEHENTER, l'acétate anhydre après un séjour de 2 heures à 100°; 2°) que, l'hydrate à  $3\text{H}^2\text{O}$ , indiqué par WERTHEIM, se produit dans les conditions données par l'auteur; 3°) que, dans l'action de la lumière diffuse sur les solutions d'acétate d'uranyle, il se forme le composé suivant :  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^2(\text{OH})^2, 3\text{H}^2\text{O}$  auquel ZEHENTER avait attribué la formule  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^2(\text{OH})^2, 3 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ ; 4°) que la lumière solaire fournit un oxyde uranoso-uranique se transformant lentement à l'air en dihydrate uranique contrairement à l'opinion de ZEHENTER qui considérait ce produit comme un monohydrate; 5°) que, dans la concentration à siccité au bain-marie d'une solution aqueuse d'acétate de concentration supérieure à 10 %; il se produit bien le sel basique  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2(\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O})$  indiqué par ZEHENTER.

---

## Propionate d'uranyle.

---

Ce sel n'a pas encore été préparé et, à part C. DITTRICH (14) qui a signalé son existence en solution, aucun autre chimiste ne l'a étudié jusqu'ici.

**Propionate d'uranyle hydraté.** — Nous n'avons pu isoler que le dihydrate de ce sel.

**Propionate dihydraté.** — PRÉPARATION. — Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, nous plaçons 50 gr. d'oxyde  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pur délayé dans 400 cc. d'eau distillée ; lorsque la masse atteint la température de  $80^\circ$ , nous ajoutons alors 50 cc. d'acide propionique pur. Par agitation, la solution de l'oxyde ne tarde pas à être complète, et, après filtration, la solution est concentrée jusqu'à 150 cc. environ et abandonnée alors à la cristallisation.

Nous avons ainsi obtenu un sel jaune pâle, qui a été essoré et séché convenablement à l'air à la température ordinaire. Pour être en présence d'un composé nettement défini, nous avons placé une petite quantité de ce produit dans un dessiccateur en présence de propionate anhydre dont nous donnerons plus loin le mode de préparation et nous l'y avons maintenu jusqu'à poids constant (35).

Nous avons alors déterminé la composition de ce sel ; la teneur en carbone et hydrogène nous a été donnée par

(35) GUYE et TSAKALOTOS. — *Journal de Chimie Physique*, an. 1909, p. 215 : Sur la détermination rigoureuse de l'eau de cristallisation d'un sel.

combustion, celle en  $\text{U}^3\text{O}^8$  par calcination directe à l'air, nous avons trouvé :

|                               | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|-------------------------------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                    | 15,85 | 15,76 | 15,91                                                                                 |
| H %/0.....                    | 3,12  | 3,14  | 3,09                                                                                  |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %/0... | 62,18 | 62,08 | 62,13                                                                                 |

Le sel, obtenu à la température ordinaire, est donc cristallisé avec 2 molécules d'eau et répond à la formule suivante :  $(\text{C}^2\text{H}^5, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ .

Le produit que nous avons préparé a été repris par l'eau distillée et une solution concentrée a été mise au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation. Ce composé, convenablement séché, est de couleur jaune plus foncé ; nous l'avons analysé comme précédemment et voici les chiffres obtenus :

|                               | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{C}^2\text{H}^5, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|-------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                    | 15,67 | 15,77 | 15,91                                                                                   |
| H %/0.....                    | 3,08  | 3,10  | 3,09                                                                                    |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %/0... | 62,33 | 62,24 | 62,13                                                                                   |

Cela montre que le propionate recristallisé d'une solution concentrée par évaporation lente au bain-marie est encore le même sel neutre à 2 molécules d'eau ; ceci le différencie nettement du formiate et de l'acétate d'uranyle, qui, dans les mêmes conditions, laissent déposer tous deux un sel basique.

PROPRIÉTÉS. — Le propionate d'uranyle dihydraté est parfaitement cristallisé, en tables prismatiques réagissant fortement sur la lumière polarisée. Il est assez soluble dans l'eau (100 cc. de solution saturée à 19° en contiennent 8 gr. 48).

Par cristallisation d'une solution à 0°, il se forme encore le même hydrate, mais il paraît exister à température plus basse un sel plus hydraté que nous n'avons pu isoler.

La solubilité du propionate est très grande dans l'alcool méthylique, elle s'élève à 42 gr. 33 pour 100 cc. de solution ; il est peu soluble dans l'alcool éthylique, dans l'acétone, et moins encore dans l'éther anhydre. Il est complètement insoluble dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine, le sulfure de carbone.

L'action de l'éther mérite une mention particulière ; en effet, bien que faiblement soluble dans l'éther anhydre, il donne avec lui une combinaison peu stable à l'air à la température ordinaire. Si l'on ajoute à une telle solution éthérée une trace d'eau (ce qu'on réalise facilement en ajoutant de l'éther aqueux), il se dépose un précipité qui, séparé immédiatement, est entièrement soluble dans l'eau, mais qui, laissé quelques heures au contact de l'éther surnageant, se dissocie et y devient alors complètement insoluble.

L'acide propionique dissout faiblement le propionate dihydraté et abandonne, par cristallisation, le sel anhydre ainsi que nous l'établirons plus loin.

ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION. — Nous avons alors étudié la déshydratation de ce sel à froid dans l'air sec et dans le vide sec, puis à chaud à l'étuve à la température de 100°.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, la déshydratation est très lente, mais continue jusqu'à perte totale de l'eau de cristallisation. Dans les premiers jours, la perte de poids est très minime, pour ainsi dire négligeable, puis elle s'accuse nettement et se fait d'une façon lente avec perte de poids assez constante, les dernières traces d'eau s'éliminant difficilement. Pour s'en rendre compte, il suffit de consulter le tableau ci-après :

|                            | Perte en eau pour 100 de<br>l'hydrate à $2H_2O$<br>pour passer au sel<br>anhydre |                                  |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                            | 1°                                                                               | 2°                               |
| Poids initial.....         | 1,1620                                                                           | 2,3180                           |
| Après 24 heures.....       | 1,1610                                                                           | 2,3162                           |
| — 4 jours.....             | 1,1586                                                                           | 2,3134                           |
| — 7 —.....                 | 1,1501                                                                           | 2,3059                           |
| — 9 —.....                 | 1,1406                                                                           | 2,2866                           |
| — 14 —.....                | 1,1182                                                                           | 2,2442                           |
| — 17 —.....                | 1,1062                                                                           | 2,2184                           |
| — 20 —.....                | 1,0936                                                                           | 2,1958                           |
| — 35 —.....                | 1,0758                                                                           | 2,1602                           |
| — 60 —.....                | 1,0709                                                                           | 2,1406                           |
| — 95 —.....                | 1,0690                                                                           | 2,1341                           |
| — 110 —.....               | 1,0692                                                                           | 2,1339                           |
| Perte totale de poids..... | 0,0928                                                                           | 0,1841                           |
| Soit.....                  | 7,98                                                                             | 7,94 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
|                            |                                                                                  | 7,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |

Ce procédé très lent déshydrate complètement le sel précédent en donnant un produit jaune très pâle. Sous l'anhydride phosphorique, elle est aussi très lente et conduit au même résultat.

Dans le vide sulfurique ou phosphorique, on obtient aussi une déshydratation complète, mais beaucoup plus rapide, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

|                            | Perte en eau pour 100 de<br>l'hydrate à $2H_2O$<br>pour passer au sel<br>anhydre. |                                  |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                            | 1°                                                                                | 2°                               |
| Poids initial.....         | 4,8790                                                                            | 2,7375                           |
| Après 24 heures.....       | 4,7650                                                                            | 2,6695                           |
| — 3 jours....              | 4,5538                                                                            | 2,5590                           |
| — 6 — ....                 | 4,4922                                                                            | 2,5265                           |
| — 9 — ....                 | 4,4900                                                                            | 2,5215                           |
| — 12 — .....               | 4,4904                                                                            | 2,5215                           |
| Perte totale de poids..... | 0,3890                                                                            | 0,2160                           |
| Soit.....                  | 7,97 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                                                  | 7,89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
|                            |                                                                                   | 7,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |

Le séjour dans le vide sec du propionate à  $2H_2O$ , pendant une dizaine de jours, nous fournit donc du sel anhydre.

Nous avons également étudié l'action de la chaleur sur cet hydrate. A 100°, la déshydratation est totale après 2 heures et donne par conséquent le sel anhydre qui, sous l'influence d'un séjour plus long, ne subit plus alors de variation sensible de poids.

Par calcination à l'air, il laisse comme résidu un oxyde noir à reflets verdâtres constitué par l'oxyde  $U^3O^8$ .

ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS DE PROPIONATE D'URANYLE. — Le propionate d'uranyle en solution aqueuse étendue ou concentrée est très stable à la lumière diffuse et à l'obscurité. A la lumière solaire, en présence de l'air ou en son absence, ce sel se comporte de la même façon. Ses solutions aqueuses laissent déposer un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique, en même temps qu'il y a libération d'acide propionique ; l'acide propionique, dans la suite, subit une décomposition plus profonde avec production de gaz que nous avons recueillis et qui sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et d'éthane, ainsi que l'établit la combustion effectuée sur le gaz ayant subi l'action des réactifs divers (potasse, pyrogallol, chlorure cuivreux chlorhydrique).

Théorique pour  $C^2H^6$

|                        |                    |      |
|------------------------|--------------------|------|
| Volume du gaz.....     | 1 <sup>co</sup> 01 |      |
| Contraction.....       | 2 42               | 2,52 |
| Volume du $CO^2$ ..... | 2 05               | 2,02 |

En solution concentrée, l'action réductrice peut être totale, ce qui ne se produit jamais avec l'acétate. En présence d'un petit excès d'éther, elle s'accélère et est entière même dans les solutions diluées.

En solution dans l'alcool méthylique, le propionate d'uranyle se conduit, à la lumière solaire, d'une façon identique au formiate ; ici encore, il y formation d'un dépôt violet d'oxyde uranoso-uranique, transformable par action de

l'air en dihydrate uranique  $\text{UO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  et, par action de l'eau à l'ébullition, en monohydrate  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ .

Nous avons vu que, dans les solutions aqueuses de propionate chaudes, le sel est assez stable pour se déposer à l'état primitif ; mais, si l'on maintient longtemps au bain-marie des solutions de ce sel en renouvelant de temps en temps l'eau qui s'évapore, le sel s'hydrolyse peu à peu et il se dépose un produit blanc jaunâtre. Ce précipité, lavé à froid pour le priver de matière soluble, essoré et séché dans l'air sec, a été soumis à l'analyse. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience et nous avons trouvé, dans les différents cas, les chiffres suivants :

|                                       | 1°     | 2°     | 3°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ | Calculé pour<br>$\text{UO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Prise d'essai                         | 0,2240 | 0,7500 | 0,4670 | —                                                       | —                                                      |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé.        | 0,1953 | 0,6600 | 0,4150 |                                                         |                                                        |
| $\text{U}^3\text{O}^8/\text{o} \dots$ | 87,18  | 88     | 88,87  | 87,18                                                   | 92,34                                                  |

Le produit qui se dépose est donc constitué soit par du dihydrate uranique  $\text{UO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , soit par un mélange de dihydrate et de monohydrate, dans lequel le monohydrate est en faible quantité ; celui-ci, provenant de la décomposition du dihydrate, à la température à laquelle on opère, existe en plus forte proportion, quand le séjour au bain-marie a été plus long.

Si on fait cette expérience à la température de l'ébullition, le produit final est constitué par un monohydrate  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ , ainsi que l'établissent les dosages ci-dessous :

|                                       | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ |
|---------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                    | 0,3955 | 0,2703 | —                                                      |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé.....    | 0,3645 | 0,2486 |                                                        |
| $\text{U}^3\text{O}^8/\text{o} \dots$ | 92,16  | 91,97  | 92,34                                                  |

**Propionate anhydre.**— PRÉPARATION.— 1° On l'obtient parfaitement cristallisé en déshydratant le dihydrate par

dissolution à chaud dans l'acide propionique anhydre. Le sel ainsi préparé, séché en lieu frais et sec, présente la composition suivante :

|                                        | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|----------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 17,34 | 17,24 | 17,28                                                                                         |
| H %/0.....                             | 2,47  | 2,44  | 2,40                                                                                          |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0..... | 66,97 | 67,28 | 67,50                                                                                         |

Cette méthode constitue plutôt un mode de formation, par suite de la faible solubilité du sel dans l'acide.

2° Pour le préparer, le mieux est de déshydrater le même dihydrate en maintenant celui-ci soit dans le vide sec pendant une dizaine de jours, soit à 100° pendant 2 heures.

PROPRIÉTÉS. — Il se conserve bien à l'air. Il est stable à 100° ; mais, déjà à 150°, il commence à se décomposer très lentement par perte d'acide.

Il se dissout à chaud dans l'acide propionique pur qui l'abandonne par refroidissement sans fixation d'acide, même dans un milieu parfaitement anhydre.

Il a les mêmes dissolvants que le propionate hydraté, exception faite, toutefois, pour l'éther anhydre. Agité avec ce liquide, il forme avec lui une combinaison peu stable sans s'y dissoudre ; si nous y ajoutons une trace d'eau, nous remarquons d'abord une dissolution rapide suivie aussitôt d'une précipitation d'un produit blanc jaunâtre entièrement soluble dans l'eau. C'est déjà une observation de ce genre que nous avons faite à propos du propionate hydraté.

*En résumé*, nous avons réussi à préparer pour la première fois le propionate dihydraté et le sel anhydre correspondant. Contrairement à ce que nous avons remarqué pour le formiate et l'acétate, c'est un sel résistant assez bien à l'hydrolyse.

---

## Butyrate d'uranyle normal.

---

Le butyrate d'uranyle n'a pas encore été signalé, on connaît seulement un butyrate double d'uranyle et de potasse :  $\text{UO}_2(\text{C}^4\text{H}^7\text{O}_2)^2, \text{K}(\text{C}^4\text{H}^7\text{O}_2)$  préparé par RIMBACH (16).

**Butyrate d'uranyle hydraté. — Butyrate dihydraté.** — PRÉPARATION. — Ce composé se prépare en délayant, à la température du bain-marie, 20 gr. de  $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$  dans 100 cc. d'eau distillée, et en ajoutant ensuite 20 cc. d'acide butyrique pur. Après dissolution totale, on filtre, on concentre de manière à réduire le volume à 50 cc. environ et on abandonne à la cristallisation à la température ordinaire.

Nous avons ainsi obtenu, après séchage convenable à l'air, un sel jaune, très nettement cristallisé en prismes. Pour établir sa formule de constitution, nous avons maintenu, jusqu'à poids constant, deux échantillons différents de ce sel dans un dessiccateur en présence d'un excès de sel anhydre suivant la technique de GUYE et TSAKALOTOS (35). Nous les avons alors soumis à l'analyse en suivant les mêmes procédés (dosage du carbone et de l'hydrogène par combustion, de l'uranium à l'état de  $\text{U}^3\text{O}^8$  par calcination à l'air) ; nous avons trouvé :

|                              | 1 <sup>re</sup> combustion | 2 <sup>e</sup> combustion | Calculé pour<br>$(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}_2)^2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| C %.....                     | 19,70                      | 19,77                     | 19,97                                                                                 |
| H %.....                     | 3,79                       | 3,80                      | 3,74                                                                                  |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.... | 58,51                      | 58,43                     | 58,51                                                                                 |

Le sel cristallisant à la température ordinaire répond donc à la formule suivante  $(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}_2)^2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ .

PROPRIÉTÉS.— Le dihydrate se présente sous forme de beaux cristaux jaunes. Il est assez soluble dans l'eau, 100 cc. de solution saturée à la température de 17° en dissolvent 10 gr. 53. Une solution saturée à chaud, abandonnée au refroidissement à la température de 0°, laisse cristalliser un sel plus hydraté probablement à 3 molécules d'eau perdant rapidement une partie de cette eau à la température ordinaire pour fournir le sel dihydraté. Il se dissout dans de très grandes proportions dans l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique et encore moins dans l'acétone. Dans le chloroforme, sa solubilité est très faible, enfin elle est nulle dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, la benzine et l'éther de pétrole. L'acide butyrique pur le dissout facilement à froid, beaucoup à chaud et donne alors un sel acide que nous étudierons plus loin.

Les solutions aqueuses concentrées de butyrate agitées avec de l'éther, cèdent à ce dissolvant une partie de leur butyrate et il s'établit un partage entre l'eau et l'éther.

L'éther anhydre dissout assez abondamment le butyrate dihydraté (environ une partie dans 10 parties d'éther) et forme avec lui une combinaison assez stable, parfaitement cristallisée, dans laquelle une molécule de butyrate dihydraté fixe sensiblement une demi molécule d'éther. L'éther aqueux le dissout aussi, mais cette solution se trouble instantanément et abandonne alors un précipité blanc jaunâtre qui, séparé immédiatement est entièrement soluble dans l'eau. Si, au contraire, le précipité précédemment obtenu est maintenu quelques heures au contact de l'éther, il devient alors complètement insoluble dans l'eau. Nous avons recueilli ce résidu et les analyses ci-dessous montrent qu'il est constitué par du dihydrate uranique :

|                                                    |        |        | Calculé pour<br>UO <sup>3</sup> 2H <sup>2</sup> O |
|----------------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                                 | 0,3550 | 0,2150 | —                                                 |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé.....          | 0,3080 | 0,1868 |                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> $\frac{0}{10}$ ..... | 86,76  | 86,99  | 87,18                                             |

Si l'on ajoute, goutte à goutte, à une solution de ce sel dans l'éther anhydre, une quantité d'eau inférieure à celle que peut dissoudre l'éther, dans ces conditions, le sel semble s'emparer de l'eau et vient se fixer sur les parois du flacon en même temps qu'il y a dissociation rapide du sel en acide d'une part et oxyde dihydraté d'autre part :

|                      |        |        | Calculé pour<br>$UO_2 \cdot 2H_2O$ |
|----------------------|--------|--------|------------------------------------|
| Prise d'essai.....   | 0,3694 | 0,2570 | —                                  |
| $U^3O^8$ trouvé..... | 0,3199 | 8,2233 | —                                  |
| $U^3O^8$ %.....      | 86,60  | 86,90  | 87,18                              |

ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION. — Nous avons ensuite étudié la façon de se comporter de ce sel vis à vis des déshydratants, d'abord dans l'air sec et dans le vide sec, puis à l'étuve à 100°.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, il suffit de 48 heures pour le transformer en sel anhydre ainsi qu'il est facile d'en juger :

|                    |        |        | Teneur en $H_2O$<br>de l'hydrate à $2H_2O$ |
|--------------------|--------|--------|--------------------------------------------|
| Poids initial..... | 1,4874 | 2,5976 | —                                          |
| Après 24 heures... | 1,3759 | 2,4020 | —                                          |
| — 48 heures...     | 1,3751 | 2,4010 | —                                          |
| — 144 heures..     | 1,3752 | 2,4012 | —                                          |
| Perte de poids.... | 0,1123 | 0,1966 | —                                          |
| Soit pour 100....  | 7,55   | 7,56   | 7,49                                       |

Dans le vide sulfurique, la perte de poids est la même. Elle est totale en 24 heures.

A 100° le butyrate à  $2H_2O$  fond dans son eau de cristallisation, qu'il perd ensuite complètement sans décomposition appréciable ainsi que permet d'en juger le tableau ci-dessous, qui nous montre comparativement que, dans les mêmes espaces de temps, l'action de cette température sur le sel anhydre formé dans cette opération et sur un

sel anhydre préalablement obtenu est absolument semblable :

|                     | Sel à $2H^2O$ | Sel anhydre |
|---------------------|---------------|-------------|
| Poids initial.....  | 1,3605        | 2,4012      |
| Après 2 heures..... | 1,2570        | 2,4002      |
| — 6 heures.....     | 1,2555        | 2,3991      |
| — 12 heures.....    | 1,2550        | 2,3972      |
| — 19 heures.....    | 1,2538        | 2,3960      |
| — 24 heures.....    | 1,2523        | 2,3947      |

Après 2 heures de séjour, la perte de poids de l'hydrate est de 0,1035, ce qui donne pour 100 : 7,60, alors que théoriquement la perte de poids en  $H^2O$  correspondant à la formation du sel anhydre est de 7,49<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Dans la suite, on voit nettement qu'il y a une décomposition du sel anhydre obtenu par perte d'acide; de plus celui-ci prend une couleur jaune un peu plus foncé.

ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS DE BUTYRATE D'URANYLE. — Les solutions aqueuses de butyrate sont très stables à l'obscurité ainsi qu'à la lumière diffuse, mais il n'en est pas de même à la lumière solaire. En présence d'air ou en son absence, il y a d'abord scission en acide butyrique et oxyde violet. Nous avons exposé à la lumière solaire, dans un tube à essai de 18 cm. de haut sur 2 cm. de diamètre, une solution à saturation de butyrate, en cherchant à recueillir les produits de la décomposition; elle se trouble très rapidement et laisse déposer dans la première journée un abondant précipité d'oxyde violet, la liqueur restant étant peu colorée. Dans cette première partie de la réaction, il n'y a pas formation de gaz en quantité appréciable; ce n'est que le lendemain que la réaction gazeuse commence lentement pour augmenter dans la suite d'une façon continue et assez rapide. Au bout de 2 mois, le précipité est toujours violet; lavé à l'eau froide, il donne un

composé jaune constitué par du dihydrate uranique. Les gaz recueillis sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses diluées ou concentrées de butyrate s'hydrolysent rapidement à chaud avec formation de précipités jaunes. L'hydrolyse est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. Les produits provenant de cette dissociation par l'eau sont d'une part de l'acide butyrique, d'autre part soit de l'oxyde dihydraté d'uranyle, soit un mélange de dihydrate et de monohydrate dans la plupart des cas ; tout dépend uniquement de la durée de l'expérience. C'est ainsi que des solutions à 10 % de butyrate, chauffées au bain-marie, ont donné naissance à des précipités jaunes qui, séparés par décantation de la solution mère, lavés à l'alcool pour les priver de sel soluble, séchés convenablement ont fourni après calcination à l'air les teneurs suivantes en  $U^3O^8$  :

|                        | Après<br>10 minutes | Après une<br>1/2 heure | Après une<br>h. et quart | Théorique<br>pour<br>$UO^3,2H^2O$ | Théorique<br>pour<br>$UO^3,H^2O$ |
|------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Poids initial. .       | —                   | —                      | —                        | —                                 | —                                |
| $U^3O^8$ trouvé. .     | 0,1815              | 0,3620                 | 0,4560                   |                                   |                                  |
| $U^3O^8$ trouvé. .     | 0,1583              | 0,3186                 | 0,4136                   |                                   |                                  |
| $U^3O^8$ / 0 . . . . . | 87,20               | 88,01                  | 90,71                    | 87,18                             | 92,34                            |

Nous n'avons donc pu caractériser la présence de composé basique intermédiaire dans cette action hydrolysante à chaud.

**Butyrate anhydre.** — Pour l'obtenir, on peut avoir recours aux 2 procédés indiqués plus haut :

1°) Dessécher pendant 48 heures dans le vide le sel dihydraté ;

2° Priver de son eau de cristallisation le sel dihydraté en le maintenant pendant 2 heures à l'étuve à 100°.

Ce sel est blanc jaunâtre, stable dans le vide sulfurique

et n'est nullement hygroscopique. A 100° il n'est pas sensiblement décomposé ; mais à 150° la décomposition par perte d'acide s'accroît, quoique étant très lente encore, ainsi que permettent de s'en rendre compte les chiffres ci-dessous :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 1,2523 | 2,3947 |
| Après 2 heures..... | 1,2504 | 2,3908 |
| — 6 heures.....     | 1,2482 | 2,3862 |
| — 14 heures.....    | 1,2453 | 2,3802 |
| — 22 heures.....    | 1,2415 | 2,3724 |

Le sel possède alors une couleur jaune rougeâtre.

Il a les mêmes propriétés que le sel hydraté, mais il est insoluble dans l'éther anhydre, avec lequel il donne une combinaison peu stable à l'air, qui, à la température ordinaire, retient une molécule et demie d'éther pour une de sel anhydre. Avec l'éther aqueux, il se conduit d'une façon identique à celle décrite à propos du propionate anhydre.

**Butyrate acide.** — Le butyrate dihydraté se dissout facilement dans l'acide butyrique pur, en formant un sel acide. Pour obtenir ce dernier composé, nous avons mis en solution 5 gr. de butyrate dans 10 à 12 cc. d'acide butyrique à la température de l'ébullition, puis nous avons abandonné à la cristallisation à basse température. Après essorage aussi rapide que possible et dessiccation complète sur papier filtre à température peu élevée, nous avons déterminé sa formule de constitution à la façon habituelle :

|                                        | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> ,C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> CO <sup>2</sup> H |
|----------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 27,25 | 26,70 | 27,04                                                                                                                                          |
| H %/0.....                             | 4,23  | 4,19  | 4,13                                                                                                                                           |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0..... | 52,58 | 52,79 | 52,80                                                                                                                                          |

Le sel acide obtenu répond à la formule : (C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>,C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CO<sup>2</sup>H. Il est assez stable à la température ordi-

naire en flacon fermé, mais abandonné à lui-même à l'air pendant une dizaine de jours, il perd de l'acide butyrique en laissant finalement le sel neutre anhydre comme le montrent les 2 dosages d'uranium suivants :

|                                           | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------|--------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids initial.....                        | 0,4264 | 0,3549 | —                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé..... | 0,2686 | 0,2233 |                                                                                               |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> % .....     | 63,00  | 62,93  | 63,25                                                                                         |

Ce sel est nettement cristallisé, soluble dans les mêmes dissolvants que le butyrate anhydre. Il est insoluble dans l'éther anhydre qui le dissocie en acide butyrique d'une part et butyrate anhydre d'autre part; enfin il se dissout dans l'éther aqueux avec formation d'une solution assez stable.

*En résumé*, il se forme par cristallisation, à la température ordinaire, d'une solution concentrée à chaud d'oxyde d'uranyle monohydraté dans l'acide butyrique dilué, un butyrate neutre dihydraté répondant à la formule : (C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.2H<sup>2</sup>O.

Par dessiccation dans le vide pendant 48 heures ou à 100° pendant 2 heures, il donne naissance au sel anhydre.

Le butyrate d'uranyle est soluble dans l'acide butyrique pur avec formation d'un sel acide : (C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CO<sup>2</sup>H.

Ses solutions aqueuses sont stables à l'obscurité, mais se décomposent rapidement à la lumière solaire; à chaud, elles s'hydrolysent très rapidement en donnant naissance à un précipité d'oxyde d'uranyle hydraté sans que nous ayons pu isoler de composé basique intermédiaire.

## Isobutyrate d'uranyle.

---

Ce sel n'a pas encore été préparé ; nulle part dans notre bibliographie, nous n'avons trouvé de publications à son sujet.

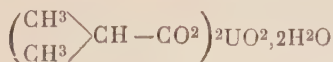
**Isobutyrate d'uranyle hydraté.** — *Isobutyrate dihydraté.* — PRÉPARATION. — Dans une capsule placée au bain-marie, nous pesons 20 gr. d'oxyde monohydraté  $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ , nous délayons dans 300 cc. d'eau, puis lorsque la masse atteint une température d'environ  $80^\circ\text{--}90^\circ$ , nous ajoutons 20 gr. d'acide isobutyrique pur. Nous agitons jusqu'à dissolution totale de l'oxyde ; le liquide filtré est concentré jusqu'à 200 cc. environ et abandonné à la cristallisation.

L'isobutyrate se dépose en beaux cristaux jaune verdâtre.

Le produit essoré, séché convenablement à l'air et débarrassé de son eau d'interposition par le procédé de Guye et Tsakalotos a été analysé par les moyens habituels :

|                               |                |                | Calculé pour                                                                                                |
|-------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               |                |                | $\left( \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right) > \text{CH} - \text{CO}^2$ |
|                               | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | —                                                                                                           |
| C $^0/0$ . . . . .            | 19,66          | 19,68          | 19,97                                                                                                       |
| H $^0/0$ . . . . .            | 3,78           | 3,82           | 3,74                                                                                                        |
| U $^3\text{O}^8$ $^0/0$ . . . | 58,71          | 58,62          | 58,51                                                                                                       |

Le sel cristallisant à la température ordinaire est donc constitué par un hydrate à 2 molécules d'eau de formule :



PROPRIÉTÉS. — L'isobutyrate dihydraté est moins soluble dans l'eau que le butyrate normal, 100 cc. de solution aqueuse saturée à 20° en contiennent 4 gr. 26. Il se dissout dans de grandes proportions dans l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique et encore moins dans l'acétone, toutes ces solubilités étant plus faibles pour l'isobutyrate que pour le butyrate normal. Il est insoluble par contre dans le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone. L'acide isobutyrique le dissout facilement et donne avec lui un sel acide que nous étudierons plus loin.

Une solution aqueuse saturée, agitée en présence d'éther, cède à ce dissolvant une partie de son isobutyrate. L'isobutyrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  est peu soluble dans l'éther anhydre et donne avec lui une combinaison étherée assez stable. Il se dissout aussi dans l'éther aqueux; mais, dans ce cas, cette dissolution est suivie presque immédiatement d'une précipitation d'un produit blanc jaunâtre soluble dans l'eau, mais qui, maintenu un certain temps en présence de l'éther surnageant, y devient complètement insoluble en donnant finalement l'oxyde  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons déjà observé ce fait dans l'étude du propionate et du butyrate normal.

Nous avons cherché à caractériser l'existence d'un hydrate inférieur, mais ici, tout en opérant dans des conditions identiques à celles que nous avons décrites à propos du butyrate, nous n'avons pu isoler d'autre hydrate que celui déjà connu.

ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION. — Nous avons cherché à le déshydrater d'abord dans l'air et le vide secs, puis par action de la chaleur à 100°.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, on parvient à le priver complètement d'eau. Cette déshydratation est assez

lente ainsi que le montre le résultat de nos observations consignées dans le tableau ci-dessous :

|                      | 1°     | 2°     |
|----------------------|--------|--------|
| Poids initial.....   | 1,1500 | 1,6250 |
| Après 24 heures..... | 1,1490 | 1,6220 |
| — 48 heures.....     | 1,1382 | 1,6030 |
| — 6 jours.....       | 1,0910 | 1,5410 |
| — 8 jours.....       | 1,0780 | 1,5270 |
| — 10 jours.....      | 1,0730 | 1,5196 |
| — 13 jours.....      | 1,0690 | 1,5136 |
| — 15 jours.....      | 1,0680 | 1,5099 |
| — 25 jours.....      | 1,0635 | 1,5030 |
| — 30 jours.....      | 1,0635 | 1,5031 |
| Perte de poids.....  | 0,0865 | 0,1219 |
| soit %.....          | 7,52   | 7,50   |

Dans le vide sulfurique, la déshydratation est plus rapide et devient complète au bout d'une dizaine de jours, les chiffres suivants nous indiquent dans quelles conditions elle s'opère :

|                      | 1°     | 2°     |
|----------------------|--------|--------|
| Poids initial.....   | 1,3964 | 1,2070 |
| Après 24 heures..... | 1,3720 |        |
| — 3 jours.....       | 1,3142 |        |
| — 7 jours.....       | 1,2942 |        |
| — 9 jours.....       | 1,2923 |        |
| — 12 jours.....      | 1,2924 | 1,1164 |
| Perte de poids.....  | 0,1040 | 0,0906 |
| soit %.....          | 7,45   | 7,51   |

La perte en eau du sel à  $2\text{H}^2\text{O}$  pour passer au sel anhydre est théoriquement de 7,49 %; nous obtenons donc ainsi le sel anhydre.

Nous avons étudié, comme dans le cas du butyrate, l'action de la chaleur à  $100^\circ$  sur le sel dihydraté comparativement au sel anhydre :

|                     | Sel à 2H <sup>2</sup> O | Sel anhydre |
|---------------------|-------------------------|-------------|
| Poids initial.....  | 1,4268                  | 1,2924      |
| Après 2 heures..... | 1,3194                  | 1,2921      |
| — 6 heures.....     | 1,3188                  | 1,2944      |
| — 15 heures.....    | 1,3169                  | 1,2902      |
| — 30 heures.....    | 1,3150                  | 1,2888      |

La perte de poids du sel à 2H<sup>2</sup>O, après 2 heures de séjour à 100°, est de 0,1074, ce qui représente 7,53 % de perte. De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure qu'il est possible d'obtenir le sel anhydre, celui-ci étant stable dans les conditions de l'expérience. De plus, le produit que nous avons obtenu est entièrement soluble dans l'eau, et le pourcentage d'oxyde U<sup>3</sup>O<sup>8</sup> qu'il donne par calcination à l'air, nous permet d'affirmer que nous avons préparé ainsi le sel anhydre :

|                                          | Calculé pour                                                                                                                  |        |       |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|                                          | $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CO}^2 \end{array} \right)^2 \text{UO}^2$ |        |       |
|                                          | 1°                                                                                                                            | 2°     | —     |
| Prise d'essai....                        | 0,2525                                                                                                                        | 0,3275 |       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé.... | 0,1596                                                                                                                        | 0,2074 |       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %.....     | 63,22                                                                                                                         | 63,32  | 63,25 |

Par calcination au rouge à l'air, il donne comme résidu un oxyde noir à reflets verdâtres constitué par l'oxyde U<sup>3</sup>O<sup>8</sup>.

**ACTION DE LA LUMIÈRE ET DE LA CHALEUR SUR LES SOLUTIONS D'ISOBUTYRATE.** — Les solutions aqueuses saturées ou diluées sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse, mais très instables à la lumière solaire. Une solution saturée d'isobutyrate soit à l'air, soit à l'abri de l'air, se scinde d'abord en acide butyrique et oxyde violet uranoso-uranique pendant que la liqueur se décolore complètement. Dans la suite, la décomposition est plus rapide que celle du butyrate normal ; en se plaçant

dans des conditions identiques, on constate que la production de gaz commence dès la première journée pour augmenter rapidement. Au bout de 2 mois, le précipité violet obtenu, lavé à l'eau froide, fournit un composé jaune constitué par l'oxyde  $\text{UO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . Les gaz recueillis sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses sont facilement hydrolysées à chaud. Une solution saturée à froid, chauffée au bain-marie, se concentre sans altération visible jusqu'à une diminution de volume correspondant sensiblement à la moitié du volume primitif, puis la dissociation se fait très rapidement avec départ d'acide isobutyrique et formation d'un précipité jaune très bien cristallisé. Ce précipité recueilli, lavé à l'alcool et séché, a été analysé :

|                                     | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$\text{UO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ |
|-------------------------------------|--------|--------|----------------------------------------------------|
| Prise d'essai .....                 | 0,2427 | 0,1770 | —                                                  |
| $\text{U}_3\text{O}_8$ trouvé ..... | 0,2124 | 0,1542 | —                                                  |
| $\text{U}_3\text{O}_8$ % .....      | 87,39  | 87,12  | 87,18                                              |

Ici, par suite de la dissociation rapide du sel, nous voyons que le produit de l'hydrolyse est de l'oxyde hydraté d'uranyle à l'état de dihydrate presque pur, sans que nous ayons pu caractériser la présence d'un sel basique intermédiaire.

**Isobutyrate anhydre.** — PRÉPARATION. — On peut avoir recours à 2 procédés :

1°) Dessiccation dans le vide de l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  pendant 10 jours.

2°) Déshydratation de l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  à  $100^\circ$  pendant 2 heures.

L'isobutyrate anhydre est jaune pâle, il est stable dans le vide sulfurique. A  $100^\circ$  il ne se décompose pas sensiblement. A  $150^\circ$  il ne subit qu'une très faible

décomposition par perte d'acide, même après un séjour prolongé, comme le montrent les chiffres suivants :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 0,7580 | 1,2888 |
| Après 4 heures....  | 0,7570 | 1,2872 |
| Après 10 heures.... | 0,7562 | 1,2864 |

Ce sel n'est pas hygroscopique à l'air. Il présente les mêmes propriétés que le sel dihydraté. Il ne se différencie que par son insolubilité dans l'éther anhydre, avec lequel il fournit une combinaison peu stable à l'air. En présence d'éther aqueux, il se conduit comme le butyrate anhydre.

**Isobutyrate acide.** — PRÉPARATION. — L'acide isobutyrique dissout abondamment le sel neutre pour donner un sel acide. Nous avons dissous à chaud 3 gr. de sel neutre dans 6 ou 8 cc. d'acide isobutyrique. Après dissolution complète, nous avons abandonné à la cristallisation en un endroit frais. Le produit obtenu a été essoré et privé aussi complètement que possible de l'acide qui le souillait à basse température puis a été analysé par combustion :

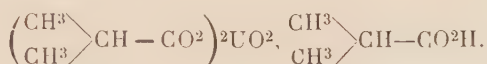
|                                    | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right) \text{CH} - \text{CO}^2, \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ |
|------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0....                          | 26,62 | 26,72 | 27,04                                                                                                                                                                                                                      |
| U %/0....                          | 4,21  | 4,23  | 4,12                                                                                                                                                                                                                       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0. | 52,67 | 52,59 | 52,80                                                                                                                                                                                                                      |

Le produit analysé répond à la formule suivante d'un sel acide :



Ce sel acide perd assez rapidement son acide isobutyrique à l'air. Il se conduit vis-à-vis de l'éther comme le butyrate acide.

*En résumé*, l'acide isobutyrique dilué dissout le monohydrate uranique pour abandonner par cristallisation d'une solution concentrée à chaud un hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$ , perdant assez lentement son eau de cristallisation dans le vide, rapidement à chaud pour former le sel anhydre. Cet hydrate, dissous lui-même dans l'acide isobutyrique, donne naissance au sel acide :



Si nous comparons les 2 sels isomères, nous remarquons qu'ils se ressemblent dans toutes leurs propriétés. Cependant, l'eau est fixée plus énergiquement dans la molécule de l'isobutyrate que dans celle du butyrate normal, et la solubilité de l'isobutyrate dans les divers dissolvants est beaucoup moins grande que celle du butyrate.

---

## Valérianate d'uranyle.

---

Nous n'avons trouvé, nulle part, d'indication bibliographique sur ce composé.

**Valérianate d'uranyle dihydraté.** — Ne disposant que d'une très faible quantité d'acide valérianique normal, nous n'avons pu étudier ce sel aussi complètement que nous l'aurions désiré.

**PRÉPARATION.** — Pour le préparer, nous avons mis en présence, dans un flacon d'un litre, 5 gr. d'oxyde monohydraté pur et 6 gr. d'acide valérianique dans 900 cc. d'eau distillée. Après une agitation mécanique de quelques jours à la température ordinaire, la solution était totale.

La concentration a été effectuée dans le vide sulfurique. Le produit qui se dépose est blanc jaunâtre, à faible odeur d'acide valérianique. Ce sel, séché convenablement à l'air, a été analysé par combustion et calcination directe à l'air :

|                                       | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> ,2H <sup>2</sup> O |
|---------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                            | 23,55 |       | 23,59                                                                                                            |
| H %/0.....                            | 4,41  |       | 4,32                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0.... | 55,18 | 55,09 | 55,29                                                                                                            |

Le valérianate normal répond donc à la formule d'un sel neutre dihydraté : (C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>CO<sup>2</sup>)<sub>2</sub>UO<sup>2</sup>,2H<sup>2</sup>O.

**PROPRIÉTÉS.** — Il est blanc jaunâtre, en petites lamelles cristallines. Il est peu soluble dans l'eau ; sa solubilité dans les différents dissolvants est du même ordre que celle de l'isovalérianate. Il donne aussi, avec l'éther anhydre,

une solution en formant une combinaison que nous n'avons pas étudiée. L'acide valérianique le dissout facilement.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, il abandonne, en 24 heures, de 7,15 à 7,20 % de son poids, c'est-à-dire ses deux molécules d'eau (la teneur théorique en eau du dihydrate étant de 7,08 %). Le sel anhydre ainsi obtenu est stable dans le vide sulfurique.

A l'étuve à 100°, il perd, en 2 heures, 7,20 % de son poids en donnant le sel anhydre qui ne se décompose pas sensiblement à cette température.

Ses solutions aqueuses sont facilement hydrolysables à chaud et laissent précipiter un produit jaune constitué par de l'oxyde d'uranyle hydraté.

A la lumière solaire, elles se décomposent facilement en donnant naissance à un oxyde violet uranoso-uranique, qui se dépose et à un dégagement gazeux constitué par un mélange d'anhydride carbonique et de carbures d'hydrogène saturés.

**Valérianate anhydre.** — On l'obtient facilement par déshydratation du dihydrate dans l'air sec pendant 24 heures, ou à 100° pendant 2 heures.

Il présente les mêmes propriétés que son hydrate ; il ne se différencie que par son insolubilité dans l'éther anhydre.

*En résumé*, nous avons isolé le valérianate normal dihydraté de formule  $(C^4H^9CO^2)^2UO^2, 2H^2O$ , se déshydratant facilement pour donner le sel anhydre. Cette courte étude nous montre aussi la similitude des propriétés du valérianate et de l'isovalérianate.

---

## Isovalérianate d'uranyle.

---

L'isovalérianate a été signalé par BERZELIUS comme un sel gommeux, jaune, fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Depuis cette époque, RIMBACH (16) a obtenu, par double décomposition, le valérianate double d'uranyle et de potassium auquel il a donné la formule :  $\text{UO}^2(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2)^2$ ,  $\text{K}(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2), 2\text{H}^2\text{O}$ . A part l'existence de ce composé double, on ne connaît rien de l'isovalérianate d'uranyle.

Dans nos premiers essais, nous avons observé des variations dans la composition des cristaux qui se déposent lorsque, sans précaution spéciale, on fait agir l'acide isovalérianique dilué sur l'hydrate uranique dans une capsule chauffée au bain-marie. Des analyses faites sur des produits différents ont, en effet, donné à la calcination des proportions d'oxyde suivantes :

|                          | 1°    | 2°    | 3°    | Calculé pour<br>$(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ | Calculé pour<br>$(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2)^2\text{UO}^2$ |
|--------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{U}^3\text{O}^8\%$ | 55,57 | 56,21 | 58,93 | 55,29                                                                                 | 59,50                                                            |

Nous avons pensé que ces divergences étaient dues à la cristallisation d'hydrates différents dans le cours du refroidissement. Pour nous en rendre compte, nous avons précisé nos conditions expérimentales et nous avons tour à tour étudié :

1° Les cristaux qui se forment lorsqu'on laisse évaporer la solution à la température ordinaire ;

2° Ceux qui se déposent dans le cours de la concentration au bain-marie.

C'est ainsi que nous avons constaté que, dans le premier cas, il se forme uniquement l'isovalérianate dihydraté, alors que, dans le second, c'est le sel anhydre qui se dépose. Nous avons d'ailleurs été conduit à la même constatation dans un essai d'un autre ordre consistant dans l'examen de l'action exercée par l'éther anhydre sur les premiers produits étudiés et désignés plus haut sous les n<sup>os</sup> 1, 2, 3. Le premier se dissolvait à peu près complètement dans l'éther, le second laissait un résidu notable et le troisième était presque complètement insoluble. En rapprochant ces faits de l'action exercée par l'éther sur les sels précédemment étudiés, nous avons été conduit à supposer que le produit soluble devait être le sel dihydraté et l'insoluble le sel anhydre.

**Isovalérianate hydraté. — Isovalérianate dihydraté. —**

PRÉPARATION. — 1<sup>o</sup> Nous pesons 20 gr. de monohydrate uranique  $\text{UO}^3\text{H}_2\text{O}$ , nous ajoutons dans une capsule 25 cc. d'acide isovalérianique et nous chauffons légèrement à feu nu. La combinaison de l'acide avec l'oxyde se fait rapidement et le tout se prend en masse. Nous divisons grossièrement le produit obtenu, nous ajoutons 800 cc. d'eau distillée et nous continuons l'opération au bain-marie. Le valérianate formé se mouille difficilement par suite de l'excès d'acide valérianique, puis se dissout entièrement au fur et à mesure que la température s'élève. Après dissolution complète et filtration de la solution, nous concentrons au bain-marie jusqu'à apparition de petites lamelles à la partie supérieure du liquide, ce qui correspond environ dans le cas actuel à un volume de 500 cc. Nous refroidissons alors rapidement la masse pour que la cristallisation s'effectue à la température ordinaire ; de plus, nous maintenons le produit de cristallisation en présence de la solution saturée, pendant 2 ou 3 jours ; dans ces conditions, la petite quantité de sel anhydre qui a pu se former

passé à l'état de sel hydraté, car le sel anhydre n'est pas en équilibre en présence de la solution saturée de sel hydraté.

2° Nous opérons la concentration de la solution primitive dans le vide sulfurique.

Nous obtenons ainsi, après séchage convenable à l'air, un produit blanc jaunâtre, se présentant en lamelles nacréées, grasses au toucher. Après l'avoir main'enu dans le vide en présence de sel anhydre jusqu'à poids constant selon le procédé de GUYE et TSAKALOTOS, sa composition a été établie par les résultats analytiques suivants :

|                                        | 1 <sup>er</sup> procédé | 2 <sup>e</sup> procédé | Calculé pour<br>(C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> .2H <sup>2</sup> O |
|----------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 23,37                   | 23,40                  | 23,59                                                                                                            |
| H %/0.....                             | 4,39                    | 4,42                   | 4,32                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0..... | 55,25                   | 55,21                  | 55,29                                                                                                            |

Nous obtenons donc un sel rigoureusement à 2H<sup>2</sup>O :



PROPRIÉTÉS. — L'isovalérianate à 2H<sup>2</sup>O se présente sous forme de lamelles blanc jaunâtre, grasses au toucher, à odeur faible d'acide valérianique lorsqu'il est bien sec, se mouillant difficilement par l'eau et tournoyant rapidement à sa surface avant de se dissoudre. 100 cc. de solution aqueuse, saturée à la température de 14°, en contiennent 3 gr. 72. Il se dissout facilement dans l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique et l'alcool amylique, peu dans l'acétone. Il est complètement insoluble dans le chloroforme, dans l'éther de pétrole, la benzine, le sulfure de carbone. L'acide isovalérianique le dissout abondamment en donnant un sel acide que nous étudierons tout à l'heure.

Comme pour le butyrate dihydraté, l'éther mérite, dans

ce cas, une attention spéciale. L'isovalérianate dihydraté est en effet assez soluble dans l'éther anhydre et donne, avec lui, une combinaison parfaitement cristallisée, dans laquelle une molécule de valérianate dihydraté fixe une demi-molécule d'éther. Nous ne développerons pas, ici, l'action de l'eau sur une solution éthérée d'isovalérianate dans l'éther anhydre ; ce que nous avons dit à ce sujet pour le butyrate dihydraté, s'applique en tout point pour l'isovalérianate.

ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION. — Nous avons alors étudié sa déshydratation à froid dans l'air et le vide secs, et à chaud à la température de 100°.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, la déshydratation est complète au bout de 4 jours, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

|                      | 1°     | 2°     |
|----------------------|--------|--------|
| Poids initial.....   | 1,8710 | 1,6655 |
| Après 24 heures....  | 1,7738 | 1,5722 |
| — 2 jours.....       | 1,7494 | 1,5586 |
| — 4 — .....          | 1,7381 | 1,5472 |
| — 8 — .....          | 1,7385 | 1,5470 |
| Perte de poids ..... | 0,1329 | 0,1185 |
| Soit 0/0.....        | 7,10   | 7,11   |

Ces deux échantillons, placés dans le vide sulfurique pendant une dizaine de jours, ont gardé un poids constant. La perte de poids due au départ de l'eau pour passer du dihydrate au sel anhydre est théoriquement de 7,080/0.

Nous avons étudié, comme pour les sels précédents, l'action de la chaleur à 100° sur le sel à 2H<sup>2</sup>O comparativement au sel anhydre, et nous avons réuni ci-dessous les chiffres résumant la marche de la déshydratation et de la décomposition ultérieure :

|                                | Sel à $2H^2O$ | Sel anhydre         |
|--------------------------------|---------------|---------------------|
| Poids initial.....             | 1,7560        | 1,5470              |
| Après 2 heures.....            | 1,6309        | 1,5465              |
| — 5 heures.....                | 1,6300        | 1,6460              |
| — 10 heures.....               | 1,6295        | 1,5460              |
| — 18 heures.....               | 1,6290        | 1,5455              |
| — 30 heures.....               | 1,6288        | 1,5450              |
| Perte de poids après 2 heures. | 0,1251, soit  | 7,12 <sub>0/0</sub> |

Ces résultats nous montrent clairement qu'après deux heures à cette température, le sel dihydraté donne le sel anhydre. Dans la suite, il se décompose si lentement qu'on peut considérer le sel anhydre comme stable à cette température.

ACTION DE LA LUMIÈRE ET DE LA CHALEUR SUR LES SOLUTIONS D'ISOVALÉRIANATE. — Les solutions aqueuses d'isovalérianate sont très stables à l'obscurité, de même qu'à la lumière diffuse ; mais elles se décomposent très rapidement à la lumière solaire. Comme pour les autres sels, l'isovalérianate se scinde d'abord en acide isovalérianique et oxyde violet, puis il se produit une décomposition plus complète de l'acide valérianique avec formation de gaz. C'est ainsi que nous avons exposé à l'action de la lumière une solution saturée, à froid en la soustrayant complètement à l'action de l'air ; nous avons constaté très rapidement l'apparition d'un trouble dans la solution, puis la précipitation abondante d'oxyde violet dans la première journée d'exposition ; la réaction gazeuse est nulle dans cette première phase de la décomposition.

Les jours suivants, nous voyons apparaître quelques bulles gazeuses, pendant que la décomposition s'accroît pour aboutir à une décoloration totale du liquide. Dans la suite, la réaction gazeuse augmente lentement. L'oxyde violet ainsi obtenu, lavé à l'eau froide, se transforme, au bout de quelques jours, en oxyde uranique dihydraté  $UO^3, 2H^2O$ .

L'analyse des gaz recueillis nous a montré qu'ils étaient formés par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses sont facilement hydrolysées à chaud à la température du bain-marie ou à l'ébullition ; elles laissent déposer rapidement un précipité jaune en même temps qu'elles perdent de l'acide valérienique.

Nous avons maintenu au bain-marie, pendant une demi-heure, une solution saturée à froid d'isovalérienat ; au bout de quelques minutes, elle abandonne un précipité jaune qui va en augmentant au fur et à mesure. Celui-ci, privé par décantation de la liqueur surnageante, puis lavé à l'alcool, et séché convenablement, a été analysé :

|                                                | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | Calculé pour<br>UO <sup>3</sup> , 2H <sup>2</sup> O |
|------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------------------------|
| Prise d'essai . . . . .                        | 0,2712         | 0,3234         | —                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé . . . . . | 0,2362         | 0,2816         |                                                     |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> % . . . . .      | 87,09          | 87,06          | 87,18                                               |

En opérant à l'ébullition, la solution se trouble presque aussitôt et le précipité se forme rapidement. Nous avons recueilli celui-ci 10 minutes après le début de l'expérience ; après l'avoir lavé complètement et séché, nous y avons dosé l'uranium :

|                                                | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> |
|------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Prise d'essai . . . . .                        | 0,2190         | 0,2460         |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé . . . . . | 0,1920         | 0,2160         |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> % . . . . .      | 87,67          | 87,80          |

Le produit final de l'hydrolyse est ici encore l'oxyde d'uranyle dihydraté plus ou moins mélangé de monohydrate suivant la durée de l'expérience et la température à laquelle elle s'effectue.

Nous avons cherché l'existence d'un sel plus hydraté, en opérant comme nous l'avons déjà dit ; de l'ensemble de nos recherches il nous semble évident que cet hydrate existe mais nous n'avons pu l'isoler à l'état de pureté.

**Isovalérianate anhydre.** — PRÉPARATION. — 1°) A partir d'une solution aqueuse d'isovalérianate d'uranyle additionnée d'un petit excès d'acide valérianique ou ce qui revient au même à partir d'une solution obtenue comme précédemment. Il suffit de pousser la concentration au bain-marie. Dans ces conditions, il se forme à l'intérieur de la solution des lamelles nacrées blanc jaunâtre dont la quantité augmente au fur et à mesure que la solution se concentre. Si l'on interrompt alors la concentration vers 100 ou 150 cc. et qu'on sépare le produit obtenu par décantation et essorage, on obtient d'une part une solution qui, abandonnée à la cristallisation nous donnera l'isovalérianate à  $2\text{H}^2\text{O}$  ; d'autre part un sel blanc jaunâtre que nous allons analyser.

Le composé ainsi préparé a été séché convenablement et soumis à l'analyse :

|                               | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $\text{C}^4\text{H}^3\text{CO}^2$ ) $_2\text{UO}^2$ |
|-------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------|
| C %.....                      | 25,09 | 25,22 | 25,39                                                                 |
| H %.....                      | 3,91  | 3,89  | 3,81                                                                  |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %..... | 59,39 | 59,37 | 59,50                                                                 |

Nous avons donc obtenu l'isovalérianate anhydre.

Il est absolument nécessaire d'opérer la concentration à la température du bain-marie, car à celle de l'ébullition, on obtient un produit jaune qui est constitué par de l'isovalérianate anhydre, souillé d'une petite quantité d'oxyde, comme le montre le pourcentage d'oxyde  $\text{U}^3\text{O}^8$  fourni par ce produit :

|                                    | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>( $\text{C}^4\text{H}^3\text{CO}^2$ ) $_2\text{UO}^2$ |
|------------------------------------|--------|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai .....                | 0,2998 | 0,5380 |                                                                       |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé..... | 0,1797 | 0,3270 |                                                                       |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.....      | 59,93  | 60,78  | 59,50                                                                 |

2°) A partir du sel à  $2\text{H}_2\text{O}$ . Par déshydratation soit dans l'air ou le vide secs pendant 3 jours, soit à l'étuve à  $100^\circ$  pendant 2 heures.

Le sel anhydre ressemble exactement à son hydrate. Il est stable à  $100^\circ$  ; à  $150^\circ$ , il ne se décompose par perte d'acide que très lentement en devenant plus jaune. Il n'est pas hygroscopique. Il a les mêmes dissolvants que son hydrate, sauf toutefois l'éther dans lequel il est insoluble et, avec lequel il donne une combinaison, d'ailleurs peu stable, qui retient à la température ordinaire une molécule et demie d'éther pour une de sel anhydre. Il se conduit vis-à-vis de l'éther anhydre et aqueux d'une façon identique au butyrate anhydre.

**Isovalérienate acide.** — PRÉPARATION. — Nous avons dissous à chaud 5 gr. d'isovalérienate dihydraté dans 12 cc. environ d'acide isovalérianique pur et nous avons abandonné à la cristallisation. Le produit, essoré et séparé aussi complètement que possible de l'acide valérianique en excès a été analysé aussitôt. Toutes ces opérations ont été faites alors que la température de l'atmosphère ne dépassait pas  $10^\circ$  ; c'est là une condition importante, car si la température s'élève, ce sel perd facilement une partie de son acide.

Nous l'avons analysé par combustion, nous avons trouvé les chiffres suivants :

|                            | 1 <sup>er</sup> échantillon | 2 <sup>e</sup> échantillon | Calculé pour<br>( $\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2$ ) $^2\text{UO}^2$ , $\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2\text{H}$ |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C % . . .                  | 30,52                       | 30,97                      | 31,33                                                                                                             |
| H % . . .                  | 4,83                        | 4,93                       | 4,87                                                                                                              |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ % . | 49,89 49,97                 | 49,12 48,77                | 48,94                                                                                                             |

Le sel acide obtenu répond donc à la formule  $(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2\text{H}$ . Il perd rapidement à l'air son acide pour donner finalement de l'isovalérienate anhydre. Il est rapidement dissocié par l'eau, ses dissolvants sont

les mêmes que ceux du sel anhydre. L'action de l'éther donne lieu à des observations semblables à celles que nous avons signalées à propos du butyrate acide.

*En résumé*, une solution d'acide uranique dans l'acide isovalérianique dilué donne : 1° par concentration à froid le sel dihydrate ; 2° par concentration à chaud le sel anhydre. Le valérianate à  $2\text{H}^2\text{O}$  se transforme d'ailleurs facilement en sel anhydre par perte d'eau dans le vide ou à  $100^\circ$ . Ces deux produits sont solubles dans l'acide isovalérianique pur pour abandonner par cristallisation le sel acide :  $(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2\text{H}$ . L'isovalérianate présente donc des propriétés comparables à celles du butyrate et de l'isobutyrate d'uranyle.

---

## Benzoate d'uranyle

---

Ce sel a été préparé en solution par C. DITTRICH (14), mais n'a jamais été isolé.

D'une part, l'acide benzoïque étant d'une faible solubilité dans l'eau à la température ordinaire, d'autre part, le benzoate d'uranyle y étant lui-même peu soluble, nous avons été conduit pour la préparation de ce composé à l'étude de plusieurs milieux (aqueux, alcoolique).

PRÉPARATION EN MILIEU AQUEUX. — La préparation, en milieu aqueux, par action d'un excès d'acide benzoïque sur le monohydrate d'uranyle, permet d'obtenir, suivant que l'on est en solution diluée ou concentrée, soit le benzoate neutre d'uranyle anhydre soit le benzoate acide. Voici d'ailleurs comment nous opérons : d'une part, dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, nous délayons 10 gr. de monohydrate uranique  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{O}$  dans 1000 cc. d'eau distillée. D'autre part, dans 2000 cc. d'eau nous dissolvons 30 gr. d'acide benzoïque pur. Lorsque la température de l'eau s'élève à 80° environ dans les deux récipients, nous versons rapidement la solution acide dans la capsule contenant l'oxyde, tout en agitant continuellement. La dissolution se fait petit à petit et ne tarde pas à être complète. La concentration est effectuée au bain-marie jusqu'à 800 cc. environ. Pendant cette opération, le benzoate cristallise et se dépose exempt d'acide benzoïque.

A ce moment, nous décantons la liqueur restante et nous l'abandonnons à la cristallisation.

Le benzoate qui s'est formé pendant la concentration de la liqueur, a été essoré, séché convenablement à l'air et placé jusqu'à poids constant dans un dessiccateur à acide sulfurique. La solution, abandonnée à la cristallisation, laisse déposer la plus grande partie du benzoate ainsi que l'acide benzoïque en excès. Le mélange essoré et séché à l'air, a été privé à froid de son acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine pure et anhydre qui est sans aucune action sur le benzoate (la quantité de benzine à employer est d'environ 15 fois le poids d'acide en excès). Le résidu de cette opération a été recueilli, séché à l'air, puis maintenu comme le précédent pendant 24 heures dans l'air sec.

Nous avons obtenu ainsi deux produits que nous avons analysés par combustion et par calcination directe à l'air :

|                                           | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/100 .....                             | 32,52 | 32,67 | 32,78                                                                                         |
| H %/100 .....                             | 2,03  | 1,99  | 1,95                                                                                          |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/100 ..... | 54,67 | 54,62 | 54,86                                                                                         |

La préparation précédente nous donne donc le benzoate d'uranyle anhydre de formule : (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.

Si, dans l'opération précédente, nous poussons plus loin la concentration, nous voyons, lorsque le volume de la solution est d'environ 400 ou 500 cc. apparaître des croûtes cristallines à la surface du liquide. Jusque là, il ne s'est déposé que du benzoate anhydre. Le liquide décanté à ce moment étant réduit à 200 cc. laisse déposer à son tour un produit qui, essoré, séché convenablement et lavé à la benzine anhydre est constitué par du benzoate acide.

C'est encore le même sel acide, mais mélangé d'un gros excès d'acide benzoïque libre, qui cristallise par refroidissement du liquide surnageant.

Les analyses suivantes établissent sa composition :

|                                         | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | Calculé pour<br>(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> .C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .CO <sup>2</sup> H |
|-----------------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0 .....                             | 39,29          | 39,48          | 39,72                                                                                                                                            |
| H %/0 .....                             | 2,60           | 2,61           | 2,52                                                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0 ..... | 44,30          | 44,22          | 44,31                                                                                                                                            |

Le benzoate anhydre en milieu aqueux saturé d'acide benzoïque cristallise donc avec une molécule d'acide benzoïque pour donner le sel acide de formule : (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO<sup>2</sup>H.

PRÉPARATION EN MILIEU ALCOOLIQUE. — Le procédé de préparation que nous venons de donner exige des récipients très grands et donne une faible quantité de produit. On remédie à cet inconvénient en employant l'alcool comme dissolvant. En effet, ce dernier dissout facilement l'acide benzoïque et le benzoate d'uranyle y est aussi très soluble. 10 gr. d'oxyde uranique sont délayés dans 60 cc. d'alcool à 90° auquel on ajoute 60 cc. d'une solution alcoolique contenant 15 gr. d'acide benzoïque.

On évapore au bain-marie jusqu'à 40 cc. et on abandonne au refroidissement. Le dépôt cristallin qui se forme, traité comme précédemment, présente la composition suivante :

|                                         | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | Calculé pour<br>(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> .C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH |
|-----------------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0 .....                             | 33,98          | 34,09          | 34,37                                                                                                                            |
| H %/0 .....                             | 2,89           | 2,92           | 2,86                                                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0 ..... | 50,08          | 50,12          | 50,34                                                                                                                            |

En milieu alcoolique concentré, le benzoate cristallise donc avec une molécule d'alcool et donne le composé : (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH.

Il est toutefois préférable d'opérer en milieu alcoolique

dilué ; car dans ces conditions, la solubilité du sel étant moins grande, quoique suffisante, celui-ci se dépose plus facilement et les cristaux sont mieux formés. On pourra donc délayer au bain-marie le monohydrate d'uranyle dans l'eau dans la proportion de 10 gr. pour 70 cc. d'eau, puis ajouter l'acide benzoïque dissous dans l'alcool à 90° (15 gr. pour 120 cc). La solution que l'on obtient est évaporée jusqu'à 90 cc. environ et abandonné au refroidissement. Le produit qui se dépose, isolé comme précédemment, présente la même composition que le sel provenant de la préparation en milieu alcoolique concentré :

|                         | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ,CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> ,C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH<br>— |
|-------------------------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/.....               | 34,07 |       | 34,37                                                                                                                                 |
| H %/.....               | 2,93  |       | 2,86                                                                                                                                  |
| UO <sup>8</sup> %/..... | 50,18 | 60,16 | 50,34                                                                                                                                 |

Même en milieu alcoolique très dilué (10° à l'alcoomètre), c'est encore ce même composé qui se forme.

**Benzoate cristallisant avec une molécule d'alcool**  
(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>,C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH. — PROPRIÉTÉS. — Ce composé est blanc jaunâtre, cristallisé. Il est légèrement soluble dans l'eau et sa solution saturée se maintient stable pendant quelques heures, pour laisser précipiter ensuite du benzoate anhydre et donner alors une solution saturée de benzoate. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est assez élevée ; 100 cc. de solution saturée à la température de 18° en contiennent 10 gr. 20 ; cette solution est très stable à l'obscurité et abandonne par cristallisation lente de très beaux cristaux. Dans le chloroforme, sa solubilité est très faible à froid, un peu plus grande à chaud (2 pour 100 environ) et il cristallise de cette solution complètement privé d'alcool. Il est complètement insoluble dans la benzine, dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole.

L'éther anhydre ne le dissout pas, pas plus d'ailleurs que l'éther ordinaire ; mais il y a fixation d'une demi molécule d'éther pour une molécule de benzoate alcoolique. Cette combinaison ne perd son éther qu'au bout d'une quinzaine de jours dans le vide sulfurique en même temps qu'une très petite quantité d'alcool. Elle abandonne la totalité de son éther-alcool à 100° au bout de 2 heures et donne le sel anhydre.

Le benzoate alcoolique est pratiquement stable dans l'air sec.

Dans le vide sec, en présence d'acide sulfurique, il perd du poids d'une façon continue mais excessivement lente, ainsi que le montre le tableau suivant :

|                      | 1°     | 2°             |
|----------------------|--------|----------------|
| Poids initial.....   | 1,7304 | 2,2430         |
| Après 3 jours.. .... | 1,7274 | 2,2392         |
| Après 5 jours.....   | 1,7248 | 2,2370         |
| Après 7 jours.....   | 1,7242 | 2,2364         |
| Après 11 jours.....  | 1,7210 | 2,2302         |
| Après 20 jours.....  | 1,7182 | 2,2252         |
| Après 35 jours.....  | 1,7162 | 2,2232         |
| Perte de poids.....  | 0,0142 | 0,0198         |
| soit moins de....    | 1 0/0  | moins de 1 0/0 |

On constate qu'après un mois de séjour dans le vide sulfurique, la perte de poids n'atteint pas 1 0/0, alors que théoriquement la teneur en alcool du sel est de 8,23 0/0.

Ces mêmes échantillons ont été alors maintenu à l'étuve à 100° et pesés à intervalles de temps déterminés, nous avons obtenu les nombres ci-dessous :

|                         | 1°     | 2°     | Teneur en alcool du sel                                                                                            |
|-------------------------|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Après 2 heures.....     | 1,5880 | 2,1598 | (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> , OH |
| Après 4 heures.....     | 1,5878 | 2,1590 | —                                                                                                                  |
| Après 12 heures.....    | 1,5876 | 2,1585 |                                                                                                                    |
| Après 16 heures.....    | 1,5878 | 2,1590 |                                                                                                                    |
| Perte de poids totale.. | 0,1426 | 0,1840 |                                                                                                                    |
| soit 0/0.....           | 8,24   | 8,20   | 8,23                                                                                                               |

A 100° le sel est complètement privé d'alcool après 2 heures et il ne se modifie plus à cette température.

**Benzoate cristallisant avec 2 molécules d'éther.**

—  $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, 2(C^2H^5)^2O$ . — Nous avons remarqué que lorsqu'on agite une solution concentrée de benzoate en présence d'un léger excès d'éther, celui-ci dissout d'abord une certaine quantité du sel, puis laisse précipiter après quelques instants de repos, au niveau de séparation des deux liquides de très beaux cristaux jaunes. Ces cristaux contiennent de l'éther. Pour en préparer une quantité suffisante, nous opérons de la façon suivante : Une solution aqueuse de benzoate d'uranyle, préparée, comme nous l'avons indiqué au début de cette étude, par action de  $UO^3H^2O$  sur l'acide benzoïque en excès est refroidie rapidement sous un courant d'eau, additionnée aussitôt de 2 à 3 cc. d'éther pour 100 et abandonnée à elle-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on trouve la solution complètement décolorée et tout le benzoate d'uranyle, souillé de trace d'acide benzoïque, est rassemblé au fond du récipient. Nous décantons la liqueur, nous lavons rapidement le produit restant avec quelques centimètres cubes d'éther, nous l'essorons et le faisons sécher à l'air.

Nous obtenons ainsi un corps jaune, bien cristallisé, contenant une forte proportion d'éther qu'il ne perd que lentement à l'air, ce qui nous a permis d'effectuer l'analyse de ce composé ; par combustion, nous avons eu la teneur en carbone et hydrogène, une calcination directe à l'air nous a donné celle en  $U^3O^8$  ; nous avons trouvé :

|                    | $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, 2((C^2H^5)^2O)$<br>Calculé pour |       |       |
|--------------------|------------------------------------------------------|-------|-------|
|                    | 1°                                                   | 2°    | —     |
| C 0/0. ....        | 39,27                                                | 39,42 | 39,97 |
| H 0/0. ....        | 4,49                                                 | 4,51  | 4,54  |
| $U^3O^8$ 0/0. .... | 42,72                                                | 42,45 | 42,56 |

Le produit analysé est constitué par le sel anhydre cristallisant avec deux molécules d'éther de formule :  $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, 2((C^2H^5)^2O)$ .

Nous avons aussi, pour ce composé, étudié la perte de poids dans l'air sec et nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les nombres obtenus, ce qui permet de juger de la stabilité de ce composé :

|                      | Dessiccateur à $SO^4H^2$ |                |
|----------------------|--------------------------|----------------|
|                      | 1 <sup>o</sup>           | 2 <sup>o</sup> |
| Poids initial .....  | 1,7000                   | 2,0393         |
| Après 48 heures..... | 1,5240                   | 1,8520         |
| — 4 jours .....      | 1,5095                   | 1,8308         |
| — 8 jours .....      | 1,5010                   | 1,8120         |
| — 12 jours .....     | 1,4952                   | 1,8046         |

Dans le vide sulfurique, la perte d'éther se continue plus rapide et devient totale en une huitaine de jours.

|                            |        |        |                                 |
|----------------------------|--------|--------|---------------------------------|
| Après 24 heures .....      | 1,4584 | 1,6948 |                                 |
| — 3 jours .....            | 1,3372 | 1,6224 |                                 |
| — 4 jours .....            | 1,3184 | 1,5966 | Teneur $\frac{0}{100}$ en éther |
| — 6 jours .....            | 1,3062 | 1,5909 | du composé                      |
| — 10 jours .....           | 1,3060 | 1,5908 | $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,$           |
| Perte totale de poids.     | 0,3940 | 0,4485 | $2((C^2H^5)^2O)$                |
| soit $\frac{0}{100}$ ..... | 23,17  | 21,99  | 22,40                           |

Cette combinaison, mise à l'étuve à 100° pendant 2 heures abandonne la totalité de son éther pour donner le sel anhydre.

Le sel éthéré a les mêmes dissolvants que le sel alcoolique ; il est insoluble dans l'éther anhydre ainsi que dans l'éther ordinaire.

**Benzoate anhydre.** — En dehors du procédé de préparation signalé plus haut, le benzoate anhydre peut être obtenu par la dissociation des combinaisons éthérée ou alcoolique dans les diverses conditions énoncées dans l'étude de ces deux corps.

Selon son procédé de préparation, le benzoate d'uranyle anhydre a une couleur d'un jaune plus ou moins pâle. Il est peu soluble dans l'eau : 1 litre de solution saturée à  $+ 18^{\circ}$  en contient 3 gr. 20 et cette solution laisse déposer à la longue un sel basique. Il est soluble dans l'alcool éthylique, très soluble dans l'alcool méthylique, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques. Avec l'éther, il forme sans se dissoudre une combinaison étherée relativement stable à la température ordinaire et que nous avons déjà étudiée. Une solution de benzoate cristallisant à basse température donne un hydrate instable à la température ordinaire sur lequel nous reviendrons plus loin. Il est stable à l'étuve à  $100^{\circ}$  ; à  $150^{\circ}$  il commence à se décomposer, mais excessivement lentement. Au rouge, il laisse comme résidu un oxyde vert constitué par l'oxyde  $U^3O^8$ .

Les solutions aqueuses de benzoate d'uranyle laissent déposer à la longue, lorsqu'elles sont concentrées, une petite quantité d'un sel basique aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

Une solution concentrée exposée à la lumière solaire ne donne nullement de composé violet comme nous l'avons constaté pour tous les sels que nous avons signalés jusqu'ici ; elle s'y conduit de la même façon qu'à l'obscurité et abandonne peu à peu un précipité jaune de sel basique.

En solution saturée dans l'alcool éthylique, la décomposition à la lumière solaire se fait rapidement en laissant déposer un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique devenant jaune par lavage à l'eau en présence de l'air. La réaction n'est pas complète.

A chaud, les solutions aqueuses s'hydrolysent rapidement et là encore il y a formation de sel basique que nous avons pu isoler et analyser.

Des solutions concentrées au bain-marie laissent précipiter petit à petit un produit jaune cristallin, constitué par

un mélange de benzoate anhydre et de sel basique d'autant plus riche en sel basique que l'action de la température a été plus prolongée. Nous avons recueilli ce précipité, nous l'avons lavé à l'alcool pour le priver de benzoate soluble, puis séché dans un dessiccateur à acide sulfurique. Nous y avons dosé le carbone et l'hydrogène par combustion et l'uranium à l'état de  $U^3O^8$  par calcination directe à l'air :

|                  | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $C^6H^5CO^2$ ) $^2UO^2, UO^3H^2O$ |
|------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------|
| C %/0.....       | 20,17 | 20,32 | 20,56                                               |
| H %/0.....       | 1,49  | 1,52  | 1,46                                                |
| $U^3O^8$ %/0 ... | 68,91 | 68,93 | 68,82                                               |

Le produit de l'hydrolyse au bain-marie lavé à l'alcool pour le priver entièrement de sel soluble est donc constitué par le sel basique de formule :  $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, UO^3H^2O$ .

Les solutions de benzoate d'uranyle, maintenues entre une demi-heure et une heure à l'ébullition présentent une hydrolyse plus marquée en donnant encore le même composé. Le précipité provenant de cette opération n'abandonne rien à l'alcool ; il est donc complètement privé de benzoate anhydre. Nous avons dosé dans ces produits simplement l'uranium par calcination directe à l'air :

|                     | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>( $C^6H^5CO^2$ ) $^2UO^2, UO^3H^2O$ |
|---------------------|--------|--------|-----------------------------------------------------|
| Poids initial ....  | 0,5046 | 0,2355 | —                                                   |
| $U^3O^8$ trouvé.... | 0,3490 | 0,1625 |                                                     |
| $U^3O^8$ %/0.....   | 69,15  | 69,00  | 68,82                                               |

Si l'ébullition dure plus longtemps, ce composé peut perdre une petite quantité d'acide pour devenir de plus en plus basique.

**Benzoate dihydraté.** — Pour l'obtenir, on prend une solution concentrée à chaud qu'on refroidit aussi rapide-

ment que possible de manière que la cristallisation s'effectue à une température inférieure à 5°. L'essorage du produit doit également être effectué au-dessous de cette température ; cet hydrate est en effet fort peu stable à la température ordinaire.

Nous avons, d'une part, déterminé sa teneur en eau par déshydratation dans l'air sec :

|                      | 1°     | 2°     | Teneur théorique pour 100<br>en eau du dihydrate |
|----------------------|--------|--------|--------------------------------------------------|
| Poids de l'hydrate . | 0,8720 | 0,7674 | —                                                |
| Perte de poids.....  | 0,0549 | 0,0492 | —                                                |
| Eau pour 100.....    | 6,30   | 6,41   | 6,56                                             |

D'autre part, le dosage direct de l'uranium par calcination à l'air, nous a donné :

|                                      | 1°    | 2°    | Théorique<br>pour le dihydrate |
|--------------------------------------|-------|-------|--------------------------------|
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %..... | 51,43 | 51,51 | 51,26                          |

Ce sel est donc bien l'hydrate à 2H<sup>2</sup>O de formule : (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>, 2H<sup>2</sup>O. Il perd rapidement son eau à la température ordinaire en donnant le sel anhydre. Il est soluble dans l'éther anhydre, mais la solution obtenue laisse rapidement précipiter d'elle-même à la température ordinaire la combinaison étherée de benzoate anhydre que nous avons déjà étudiée. C'est ce dihydrate qui existe dans les solutions aqueuses de benzoate à la température ordinaire ainsi que le prouve la solution étherée instable que l'on obtient lorsqu'on agite celles-ci avec un petit excès d'éther.

**Benzoate acide.** — (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>H. —  
1° Nous rappellerons que ce sel prend naissance dans la cristallisation des eaux-mères provenant de la préparation du benzoate anhydre.

2° Nous avons aussi cherché à l'obtenir par action directe de l'oxyde  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$  sur l'acide benzoïque fondu et bouillant. Nous avons pour cela dissous dans une fiole d'Erlenmeyer 2 grammes d' $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$  dans 35 grammes d'acide benzoïque fondu et bouillant et nous avons maintenu l'action de la chaleur jusqu'à solution totale. Après avoir coulé le produit nous l'avons laissé refroidir.

La masse obtenue est homogène, examinée au microscope, on y voit des aiguilles d'acide benzoïque entourant des cristaux en losange de benzoate. Pour isoler le benzoate, nous avons dû éliminer l'acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine à froid (environ 500 cc.); le produit obtenu a été analysé par combustion et calcination directe à l'air :

|                                 | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2$ ) $^2\text{UO}^2$ , $^2\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ |
|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C 0/0.....                      | 39,22 |       | 39,71                                                                                                               |
| H 0/0.....                      | 2,58  |       | 2,52                                                                                                                |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ 0/0..... | 43,98 | 44,19 | 44,31                                                                                                               |

Ceci nous montre que, dans ce cas encore, nous avons obtenu le sel acide de même formule :  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{UO}^2$ ,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ .

Ce sel acide est dissocié par l'eau dans laquelle il se dissout en petite proportion, il est insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther anhydre, qui le dissocie en lui enlevant son acide benzoïque.

**Benzoate basique.** —  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel se forme par hydrolyse à chaud d'une solution de benzoate neutre d'uranyle soit à la température du bain-marie soit à l'ébullition, ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Ce sel est jaune, cristallisé. Il est insoluble dans l'eau froide ; l'eau chaude le dissocie en donnant finalement

l'oxyde d'uranyle ; il est de même insoluble dans l'alcool froid, mais à chaud il y est aussi dissocié.

*En résumé*, nous sommes parvenus à préparer d'abord le benzoate neutre d'uranyle, sel parfaitement stable à 100°. D'autre part, nous avons obtenu l'hydrate à deux molécules d'eau, mais ce composé est instable à la température ordinaire. Le sel anhydre fournit par contre avec l'alcool et l'éther des combinaisons stables à la température ordinaire. La première répondant à la formule :  $(C^6H^5CO^2)^2 UO^2, C^2H^5OH$  ne perd son alcool que très lentement dans le vide sulfurique. La seconde correspond à la composition suivante :  $(C^6H^5CO^2)^2 UO^2, 2((C^2H^5)^2O)$  elle n'abandonne entièrement son éther qu'après un séjour d'une dizaine de jours dans le vide sec.

Les solutions aqueuses sont hydrolysées soit à froid soit à chaud. A froid, cette action de l'eau est lente ; à chaud, elle est rapide et dans ces conditions, nous avons pu caractériser la formation d'un sel basique de formule :  $(C^6H^5CO^2)^2 UO^2, UO^3H^2O$ .

Enfin nous avons obtenu un sel acide de formule :  $(C^6H^5CO^2)^2 UO^2, C^6H^5CO^2H$ .

Dans l'étude de ce benzoate, ce qui nous a surtout frappé et paru intéressant est la stabilité des combinaisons alcoolique et éthérée alors que celle de l'hydrate que nous avons isolé est très faible.

---

## CHAPITRE II.

---

### Sels dérivant des monoacides à fonction complexe.

---

Dans ce groupe, nous avons étudié des sels provenant d'acides à fonction alcool et à fonction phénol : acides glycolique, lactique, quinique et salicylique. Nous commencerons par le glycolate d'uranyle.

---

#### Glycolate d'uranyle.

---

Ce sel n'avait pas encore été isolé.

**Glycolate anhydre.** — PRÉPARATION. — On utilise pour la préparation de ce sel, pour 20 gr. de monohydrate uranique 15 gr. d'acide glycolique. L'acide est ajouté en une seule fois au monohydrate délayé dans 250 cc. d'eau, le tout étant placé au bain-marie chauffé à la température de 80°. Celui-ci se dissout rapidement et se combine avec l'oxyde pour donner une solution jaune que l'on filtre, puis on continue la concentration à chaud jusqu'à 50 cc. Pendant cette opération le glycolate, qui est presque aussi soluble dans l'eau à froid qu'à chaud, cristallise et se dépose au fond de la capsule. Le produit obtenu ainsi est débarrassé

de la solution mère qui contient l'excès d'acide glycolique. Il peut lui-même, surtout si la concentration est poussée trop loin, renfermer une petite quantité d'acide que l'on élimine en lavant les cristaux avec l'alcool à 90°.

Après essorage, on obtient un produit que l'on sèche sous l'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

Son analyse nous a donné les résultats suivants :

|                                         | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CH <sup>2</sup> OH,CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0 .....                             | 11,31 | 11,24 | 11,41                                                                              |
| H %/0 .....                             | 1,47  | 1,49  | 1,43                                                                               |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0 ..... | 66,59 | 66,71 | 66,86                                                                              |

Le sel obtenu est donc un sel neutre anhydre de formule : (CH<sup>2</sup>OH,CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>.

La cristallisation d'une solution de ce sel par concentration dans le vide sulfurique à la température ordinaire fournit encore ce même sel anhydre ainsi que l'établissent les dosages ci-dessous :

|                                            | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(CH <sup>2</sup> OH,CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|--------------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai .....                        | 0,6215 | 0,4134 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé ..... | 0,4125 | 0,2739 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0 .....    | 66,37  | 66,74  | 66,86                                                                              |

PROPRIÉTÉS. — Le glycolate d'uranyle est un sel jaune nettement cristallisé. Sa solubilité dans l'eau correspond à 15 gr. 60 %/0 de solution saturée à + 19°. Il est à peine soluble dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, complètement insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther de pétrole, l'éther anhydre ou aqueux. Il est plus soluble dans l'eau que dans des solutions très concentrées en acide glycolique d'où il précipite lentement à l'état anhydre en de magnifiques cristaux ; les résultats ci-dessous se rapportent à un produit ainsi obtenu :

|                                            | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(CH <sup>2</sup> OH,CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> |
|--------------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                         | 0,2240 | 0,1860 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé ..... | 0,1470 | 0,1239 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/.....      | 66,52  | 66,61  | 66,86                                                                              |

Ce sel, parfaitement séché dans l'air sec, n'est nullement décomposé à 100°. A 150° il perd 0,10 à 0,20 % de son poids après un séjour de 10 heures. Si on tente de dessécher un sel humide à 100° il ne perd que la quantité d'eau qu'il contenait, mais le produit final n'est pas entièrement soluble dans l'eau, il y a donc eu hydrolyse du composé primitif; aussi ne peut-on avoir recours à ce procédé pour obtenir un produit sec sans risquer de le décomposer.

Une solution concentrée de ce sel, placée à l'obscurité, laisse déposer au bout de 4 à 5 jours, un précipité cristallin jaune foncé dont la quantité croît avec le temps et qui est constitué par le sel basique : (CH<sup>2</sup>OH,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>,UO<sup>3</sup>H<sup>2</sup>O. Ce composé se produit aussi mais d'une façon beaucoup plus lente dans les solutions diluées :

|                                      | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CH <sup>2</sup> OH,CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> ,UO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O |
|--------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/.....                            | 6,42  |       | 6,62                                                                                                                 |
| H %/.....                            | 1,15  |       | 1,10                                                                                                                 |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/.... | 77,59 | 77,46 | 77,56                                                                                                                |

L'hydrolyse des solutions aqueuses de glycolate se fait rapidement à chaud avec formation d'acide glycolique et de monohydrate uranique UO<sup>3</sup>H<sup>2</sup>O.

|                                            | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>UO <sup>3</sup> .H <sup>2</sup> O |
|--------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                         | 0,3033 | 0,2560 |                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé ..... | 0,2797 | 0,2448 |                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/.....      | 92,21  | 92,11  | 92,34                                             |

Une solution concentrée de glycolate, abandonnée à la lumière solaire, laisse déposer d'abord le sel basique indiqué plus haut, puis elle devient verte et abandonne un précipité vert uraneux dont nous n'avons pas poursuivi l'étude; la solution surnageante répand une forte odeur d'aldéhyde formique. Cette transformation s'effectue avec dégagement gazeux. En opérant de manière à recueillir ce gaz, nous avons constaté qu'il était entièrement constitué par de l'anhydride carbonique.

**Glycolate basique.**— $(\text{CH}^2\text{OH}, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ .—On l'obtient par hydrolyse d'une solution aqueuse saturée de glycolate neutre ainsi que nous l'avons vu précédemment. Il est jaune foncé et cristallisé. Il est stable dans le vide sulfurique. L'eau chaude le dissocie rapidement avec formation de monohydrate uranique comme résidu.

*En résumé*, nous n'avons pu isoler, d'une solution aqueuse d' $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$  dans l'acide glycolique en excès, soit à froid, soit à chaud, qu'un seul produit, le sel anhydre de formule :  $(\text{CH}^2\text{OH}, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2$ . Ce composé ne forme pas de sel acide, mais par contre à l'abri de la lumière en solution saturée aqueuse, il abandonne à froid, peu à peu, un sel basique auquel nous avons attribué la composition suivante :  $(\text{CH}^2\text{OH}, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2, \text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ . A la lumière solaire, il subit une décomposition plus complète avec production d'un composé uraneux et d'anhydride carbonique.

---

## Lactate d'uranyle.

---

Ce sel a été obtenu en solution par DITTRICH (14) par la méthode que nous avons déjà indiquée, mais n'a jamais été étudié.

**Lactate anhydre.** — PRÉPARATION. — On ajoute 15 gr. d'acide lactique à 400 cc. d'eau et on chauffe au bain-marie; puis on additionne de 20 gr. de monohydrate  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$ . La solution est concentrée jusqu'à 50 cc. Pendant cette opération, la plus grande partie du sel cristallise. On peut, si l'on veut, arrêter la concentration à 200 cc. environ; dans ce cas, le sel cristallise pendant le refroidissement. Quel que soit le procédé adopté, le composé formé est toujours le lactate anhydre :  $(\text{CH}^3, \text{CHOH}, \text{CO}^2)^3\text{UO}^2$  ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

|                             | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{CH}^3, \text{CHOH}, \text{CO}^2)^3\text{UO}^2$ |
|-----------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------|
| C %/0....                   | 15,87 | 15,92 | 16,05                                                                  |
| H %/0....                   | 2,27  | 2,29  | 2,23                                                                   |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %/0. | 62,54 | 62,49 | 62,69                                                                  |

Les échantillons de sel qui ont servi à l'analyse avaient été placés préalablement dans l'air sec jusqu'à poids constant (la perte de poids a été d'ailleurs très faible).

Ce sel redissous dans l'eau cristallise de nouveau anhydre; les dosages ci-dessous se rapportent à un échantillon ayant subi cette deuxième cristallisation :

|                                         | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> ,CHOH,CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai..                         | 0,5490 | 0,6254 |                                                                                       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouve..  | 0,3430 | 0,3915 |                                                                                       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> 0/0 ..... | 62,47  | 62,60  | 62,69                                                                                 |

Ce sel est parfaitement stable à 100° et à 150°. On peut même, en partant d'un sel humide, le dessécher à cette température de 100°. Nous avons vu que, dans ces conditions, le glycolate est légèrement altéré. Il peut être maintenu à 200° pendant plusieurs heures sans changer de poids.

Ce sel est soluble dans l'eau; à 18°, 100 cc. de solution saturée en contiennent 2 gr. 92; il est beaucoup plus soluble à chaud; il se dissout à peine dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique; il est complètement insoluble dans le chloroforme, l'éther anhydre et aqueux, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, l'acétone.

Il est à peine soluble dans l'acide lactique; celui-ci le précipite de sa solution saturée aqueuse.

Ses solutions aqueuses sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse. Elles peuvent être maintenues pendant plusieurs heures à l'ébullition sans qu'il y ait hydrolyse, la concentration donne lieu à un dépôt de sel anhydre ainsi que l'établissent les résultats ci-dessous :

|                                          | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(CH <sup>3</sup> ,CHOH,CO <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> UO <sup>2</sup> |
|------------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai....                        | 0,4075 | 0,3362 |                                                                                       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé.... | 0,2552 | 0,2106 |                                                                                       |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> 0/0 .....  | 62,62  | 62,64  | 62,69                                                                                 |

A la lumière solaire, les solutions aqueuses saturées subissent une décomposition assez profonde. Suivant qu'elles sont en présence d'air ou non, l'action réductrice de la lumière ne s'effectue pas de la même façon. Ainsi, dans un flacon mal fermé, la solution devient d'abord verte, puis

brunâtre, sans rien laisser précipiter et enfin au bout de 4 ou 5 jours, elle abandonne un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique, et la liqueur se décolore à peu près complètement.

En l'absence d'air, avec un dispositif permettant de pouvoir recueillir les gaz, la réaction se présente d'une autre manière. D'abord, la liqueur passe au vert rapidement, puis au bout de 3 ou 4 jours, on voit apparaître quelques bulles gazeuses et une dizaine de jours après le début de l'expérience, un précipité de sel uraneux vert. La solution se décolore complètement et la production gazeuse est très faible. Au bout de deux mois, l'aspect n'a pas changé. Le petite quantité de gaz recueillie est entièrement constituée par de l'anhydride carbonique.

*En résumé*, le lactate d'uranyle préparé soit à froid, soit à chaud, en milieu acide ou neutre est toujours le sel anhydre. Celui-ci est d'une très grande stabilité vis-à-vis de l'eau à chaud et à froid. La lumière solaire exerce une action réductrice profonde sur ses solutions aqueuses.

---

## Quinate d'uranyle.

---

**Quinate dihydraté.** — PRÉPARATION. — Exceptionnellement, pour le quinate d'uranyle, nous avons été conduit à prendre pour sa préparation, des proportions théoriques d'acide quinique et de monohydrate uranique. Il est en effet fort difficile d'obtenir un sel pur en présence d'un excès de l'un ou l'autre des deux constituants. Dans le cas d'excès d'acide quinique on est gêné par la grande solubilité du sel, et en présence d'un excès de monohydrate on obtient un mélange de sel neutre et de sel basique. On prend donc 19 gr. 20 d'acide quinique, 15 gr. 225 d'acide uranique et 80 cc. d'eau. Le tout est chauffé au bain-marie. L'acide quinique se dissout rapidement et se combine avec l'acide uranique d'une façon complète. Lorsque le volume de la dissolution est réduit de moitié, nous versons celle-ci dans un cristalliseur à fond plat présentant un assez grand diamètre, de façon que la couche de liquide ait une faible hauteur. Nous continuons alors la concentration jusqu'à ce que la masse ait une consistance gommeuse très épaisse et nous l'abandonnons alors au refroidissement.

On achève la dessiccation dans le vide sulfurique où à l'étuve à 50°. Nous obtenons une masse jaune foncée cristalline.

Le sel a été analysé après avoir été laissé à l'air pendant plusieurs jours ; il possède la composition suivante :

|                                    | 1°    | 2°    | 3°    | Calculé pour<br>$((\text{OH})^4\text{C}^6\text{H}^7\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C % . . . . .                      | 24,37 | 24,28 |       | 24,40                                                                                              |
| H % . . . . .                      | 3,84  | 3,83  |       | 3,77                                                                                               |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ % . . . . . | 40,71 | 40,66 | 40,72 | 40,83                                                                                              |

C'est donc le quinate neutre à deux molécules d'eau :  $(\text{OH})^4\text{C}^6\text{H}^7, \text{CO}^3)^2, \text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ .

PROPRIÉTÉS. — Le quinate d'uranyle est nettement cristallin, il réagit fortement sur la lumière polarisée. Il est excessivement soluble dans l'eau à froid et à chaud, il est à peine soluble dans l'alcool à 95°. Il est complètement insoluble dans l'éther anhydre et aqueux, l'acétone, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme.

La déshydratation a été étudiée tout d'abord dans l'air sec, mais en raison de sa lenteur même, nous l'avons observé dans le vide sulfurique. Après un mois de séjour, la perte d'eau est complète et il se forme le sel anhydre ; le tableau ci-dessous montre la marche de la déshydratation.

|                      | 1°     | 2°     |                                   |
|----------------------|--------|--------|-----------------------------------|
| Poids initial .....  | 2,6570 | 1,3070 |                                   |
| Après 24 heures..... | 2,6025 | 1,2825 |                                   |
| — 3 jours.....       | 2,5735 | 1,2684 |                                   |
| — 5 jours.....       | 2,5625 | 1,2628 |                                   |
| — 7 jours.....       | 2,5555 | 1,2532 |                                   |
| — 11 jours.....      | 2,5305 | 1,2485 | Teneur en eau                     |
| — 21 jours.....      | 2,5260 | 1,2432 | théorique % de                    |
| — 28 jours.....      | 2,5160 | 1,2385 | l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ |
| — 30 jours.....      | 2,5160 | 1,2391 | —                                 |
| Perte de poids.....  | 0,1410 | 0,0679 |                                   |
| Soit %.....          | 5,30   | 5,19   | 5,23                              |

La déshydratation de ce sel va assez vite au début mais les dernières traces d'eau sont très difficile à éliminer. Le sel anhydre obtenu s'hydrate assez rapidement à l'air ordinaire pour donner l'hydrate à  $2\text{H}^2\text{O}$  ainsi que l'établissent les chiffres ci-dessous :

|                              | 1°     | 2°     |
|------------------------------|--------|--------|
| Poids du produit.....        | 2,5160 | 1,2391 |
| Après 24 heures à l'air..... | 2,6124 | 12,836 |
| — 2 jours.....               | 2,6496 | 1,3054 |
| — 3 jours.....               | 2,6560 | 1,3065 |
| — 4 jours.....               | 2,6555 | 1,3074 |
| — 8 jours.....               | 2,6562 | 1,3070 |

A l'étuve à 100°, le sel à  $2\text{H}_2\text{O}$  perd ses deux molécules d'eau et devient anhydre après 2 heures de séjour à cette température. De plus, le sel obtenu, maintenu pendant 24 heures, y est parfaitement stable. A 150° le sel ne perd pas sensiblement de son poids, mais brunit légèrement pour devenir complètement brun à 200°, température à laquelle sa décomposition s'opère lentement. Enfin, à plus haute température, au rouge, il se décompose complètement en laissant comme résidu de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  noir à reflets métalliques.

Les solutions aqueuses de quinate d'uranyle concentrées ou non sont très stables à l'obscurité. Elles le sont également à chaud.

Les solutions concentrées de quinate d'uranyle dissolvent facilement à chaud de l'hydrate uranique pour former un composé basique, ce qui confirme ce fait que dans la préparation du sel neutre, nous devons éviter la présence d'un excès d'acide uranique.

Une solution à 25 % abandonnée à la lumière solaire prend peu à peu une teinte brun rougeâtre sans laisser déposer aucun précipité, mais il se dégage une quantité notable d'anhydride carbonique.

**Quinate anhydre.** — Pour l'obtenir, on peut recourir à deux procédés :

1° Deshydratation de l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  dans le vide sulfurique en l'y maintenant pendant un mois environ.

2° Déshydratation du même sel à l'étuve à 100° après un séjour de 2 heures.

Le sel ainsi obtenu est anhydre ainsi que l'établissent les pertes qui ont été déterminées plus haut et les dosages d'uranium ci-après :

|                                    | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$((\text{OH})^4\text{C}^6\text{H}^7, \text{CO}^2)^2\text{UO}^2$<br>— |
|------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai.....                 | 0,5234 | 0,4462 |                                                                                      |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé..... | 0,2247 | 0,1919 |                                                                                      |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.....      | 42,92  | 43,01  | 43,09                                                                                |

Nous avons vu que le sel anhydre reprend totalement en quelques jours à l'air ordinaire la quantité d'eau nécessaire à la formation du sel à  $2\text{H}^2\text{O}$ .

*En résumé*, nous avons préparé pour la première fois le quinate anhydre et son dihydrate. Le sel anhydre est hygroscopique et se transforme à l'air ordinaire en dihydrate.

Les solutions aqueuses concentrées de ce sel sont très stables même à la température de l'ébullition. C'est là une propriété que nous avons déjà rencontrée chez le lactate.

## Salicylate d'uranyle.

---

DITTRICH a préparé des solutions de ce sel et a signalé que celles-ci étaient de couleur rouge.

PRÉPARATION. — On chauffe, dans une capsule placée au bain-marie, 15 gr. d'hydrate uranique  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$  pur et 15 gr. d'acide salicylique avec 3 litres d'eau distillée. L'oxyde se dissout petit à petit et, finalement, il se forme une solution rouge. Celle-ci, concentrée à la température du bain-marie jusqu'à moitié de son volume initial, laisse déposer pendant cette cristallisation à chaud un composé jaune orangé. Ce produit, isolé aussitôt, séché convenablement à l'air, a été analysé par combustion et calcination à l'air :

|                               | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2 \end{smallmatrix}\right)^2\text{UO}^2$ |
|-------------------------------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %.....                      | 30,56 | 30,61 | 30,85                                                                                                                           |
| H %.....                      | 1,93  | 1,94  | 1,83                                                                                                                            |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %..... | 51,48 | 51,59 | 51,63                                                                                                                           |

Ce sel correspond à la formule d'un salicylate neutre anhydre :  $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2 \end{smallmatrix}\right)^2\text{UO}^2$ .

La solution-mère, de couleur rouge, restant, est abandonnée au refroidissement ; il se dépose d'abord une grande quantité d'un produit rougeâtre, puis à température un peu plus basse, vers 50°, des cristaux jaunes. L'ensemble de ce précipité, laissé en contact des eaux-

mères à la température ordinaire, se transforme intégralement, après 24 heures ou 48 heures au plus, en de très beaux cristaux jaunes complètement exempts d'acide salicylique, l'excès d'acide restant en solution. Ces cristaux, isolés et séchés à l'air, possèdent la composition suivante :

|                                                   | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CO^2 \end{smallmatrix})^2 UO^2, 2H^2O$ |
|---------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C $\frac{0}{0}$ .....                             | 28,82 | 28,85 | 28,94                                                                                                       |
| H $\frac{0}{0}$ .....                             | 2,49  | 2,50  | 2,41                                                                                                        |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> $\frac{0}{0}$ ..... | 48,42 | 48,51 | 48,43                                                                                                       |

Le sel ainsi obtenu répond donc à la formule d'un salicylate neutre dihydraté :  $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CO^2 \end{smallmatrix})^2 UO^2, 2H^2O$ .

**Salicylate d'uranyle anhydre.** — Le sel anhydre est jaune orangé. Il se présente sous forme de petites lamelles cristallines. Il est faiblement soluble dans l'eau en donnant lentement une solution rouge peu foncé ; dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, il se dissout dans d'assez grandes proportions, mais assez lentement. Il est à peine soluble dans l'éther et complètement insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole. Il est stable jusqu'à 150°, sans changer de couleur.

**Salicylate d'uranyle dihydraté.** — Le salicylate d'uranyle dihydraté se présente en petits cristaux jaunes ayant la forme de prismes d'apparence clinorhombiques avec troncatures aux angles et réagissant sur la lumière polarisée. Il est peu soluble dans l'eau ; sa solubilité à la température de 18° est de 0 gr. 52 pour 100 cc. de solution saturée. Cette solution aqueuse est rouge orangé ; chauffée à l'ébullition, elle devient rouge foncé pour revenir

à sa teinte primitive par refroidissement. Les alcools méthylique et éthylique le dissolvent abondamment en donnant une solution rouge rubis. Il est peu soluble dans l'éther aqueux et anhydre, avec formation d'une liqueur faiblement colorée en jaune orange.

Ce sel dihydraté est stable dans le vide sulfurique, stable à chaud jusqu'à 90°, il commence à se déshydrater lentement vers 100° en prenant une couleur orangé ; puis, à 140-150°, il perd de 6,20 à 6,30 % de son poids, devient rouge et ne se décompose plus sensiblement à cette température (la teneur en eau du dihydrate est de 6,20 %) ; il doit se produire, sous l'action de la chaleur, une déshydratation accompagnée d'une légère décomposition.

Ses solutions aqueuses et alcooliques saturées sont stables à l'obscurité et à la lumière solaire.

Des solutions aqueuses de salicylate d'uranyle, concentrées en bain-marie, se comportent exactement, comme nous l'avons dit plus haut dans la préparation, bien qu'il n'y ait plus ici d'acide salicylique libre.

Si la concentration est effectuée à la température de l'ébullition, la solution prend alors une couleur rouge très foncée ; il y a formation d'un produit rouge plus ou moins basique dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

*En résumé*, nous avons réussi à préparer : 1° un salicylate anhydre coloré en jaune orangé ; 2° un salicylate jaune dihydraté :  $\left(\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2 \end{smallmatrix}\right)_2\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , donnant des solutions rouges plus ou moins foncées, fait probablement dû à une faible hydrolyse du sel avec formation de sel basique très coloré. Ces composés n'avaient pas encore été obtenus.

---

## CHAPITRE III.

---

### Sels dérivant des diacides à fonction simple.

---

Nous avons étudié dans ce groupe l'oxalate, le malonate et le succinate d'uranyle.

---

#### Oxalate d'uranyle.

---

Comme l'acétate d'uranyle, ce sel a, depuis l'époque de BERZÉLIUS, retenu le plus l'attention des chimistes.

Son mode de préparation est toujours le même ; il consiste à déplacer l'acide azotique de l'azotate d'uranyle en solution concentrée au moyen de l'acide oxalique, soit à froid, soit à chaud. L'oxalate d'uranyle précipite.

C'est BERZÉLIUS qui le prépara le premier ; mais il faut attendre jusqu'à 1842 pour avoir sa formule de constitution, époque à laquelle PÉLIGOT (1) se servit de ce sel pour la détermination du poids atomique de l'uranium. Il représente sa composition de la façon suivante :  $(\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ . EBELMEN (2), au même moment, publie un mémoire dans lequel il étudie avec soin ce composé. D'abord, il lui attribue la même formule que celle de PÉLIGOT, puis il expose très clairement ses principales propriétés.

C'est une poudre jaune soufre lorsqu'il est préparé à froid, un sel en grains cristallins lorsqu'il est préparé à chaud. Il est peu soluble dans l'eau froide (1/125 à  $+14^\circ$ ), plus soluble à chaud (1/30 à l'ébullition). Ce sel perd entre  $100^\circ$  et  $120^\circ$  9  $\frac{9}{10}$  d'eau (ce qui correspond à deux molécules

d'eau) qu'il reprend rapidement à l'air. Chauffé à 300° à l'abri de l'air dans un courant d'hydrogène, il devient brun et se transforme en un produit de couleur cuivreuse constitué par de l'oxyde  $\text{UO}^2$  (que BERZÉLIUS avait pris pour le métal uranium) en perdant de l'anhydride carbonique et de l'eau. Cet oxyde fixe facilement de l'hydrogène à température plus élevée. Calciné à l'air, ce sel donne l'oxyde  $\text{U}^3\text{O}^8$  comme résidu.

Sa solution aqueuse exposée à la lumière solaire fournit un dégagement gazeux d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique (en proportions variables) et un précipité floconneux d'un brun violet d'hydrate d'oxyde uranoso-uranique jusqu'à ce que la réaction soit totale. Ce précipité, exposé à l'air, se transforme en dihydrate uranique  $\text{UO}^32\text{H}^2\text{O}$ .

Traité par une solution d'hydrosulfite de soude, l'oxalate d'uranyle est réduit et donne naissance à l'oxalate uranneux :  $\text{C}^2\text{O}^4\text{U} + 3\text{H}^2\text{O}$  ainsi que l'a montré ALOY (36).

Plus récemment, ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD (37) confirment l'opinion d'EBELMEN pour ce qui est de la préparation du dihydrate uranique, mais contrairement à cet auteur, ils prétendent qu'il est assez soluble dans l'eau sans insister davantage, qu'il perd ses 3 molécules d'eau après dessiccation au bain-marie à 100° pendant 4 heures et qu'alors il ne les reprend à l'air que très lentement et encore d'une façon incomplète. De plus, d'après ces chimistes, par calcination en creuset fermé, il se scinde en  $\text{CO}^2$  et  $\text{UO}^2$ ; mais, pendant cette opération il faut avoir soin d'éviter toute rentrée d'air qui donnerait naissance à une petite quantité d'oxyde uranique  $\text{UO}^3$ .

Ce sel séché à 100° se prête alors parfaitement ainsi que l'affirme M. ŒSCHNER DE CONINCK (38), à la détermination

(36) ALOY. — B. Soc. Chim. (4) I., p. 569 (1907).

(37) ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD. — C. R., t. 153, p. 63 (1911). — B. Soc. Chim. (4) t. XI, p. 531 (1911).

(38) ŒSCHNER DE CONINCK. — C. R., t. 155, p. 1511 (1912).

du poids atomique de l'uranium et cet auteur propose le chiffre 238,4 pour le poids atomique de ce métal.

En présence des résultats contraires observés, il nous a paru nécessaire de reprendre l'étude de ce composé.

**Oxalates neutres d'uranyle hydratés.** — Nous avons pu caractériser avec certitude l'existence de 2 hydrates : le premier à 1 molécule d'eau, le deuxième à 3 molécules d'eau.

**1° Oxalate d'uranyle trihydraté.** — Pour le préparer, nous opérons ainsi : nous plaçons dans une capsule 30 gr. de monohydrate uranique délayé dans 1200 cc. d'eau, puis nous ajoutons 15 gr. d'acide oxalique pur. La combinaison se fait rapidement et la dissolution devient complète. Par concentration à chaud jusqu'à 50 ou 60 cc. nous obtenons un produit finement cristallisé. Nous avons recueilli ce sel, nous l'avons séché à l'air avec beaucoup de soin et nous l'avons maintenu ainsi jusqu'à poids sensiblement constant.

Nous avons alors soumis cet échantillon à l'analyse : par combustion, nous avons dosé le carbone et l'hydrogène; par calcination directe à l'air, nous avons dosé l'uranium à l'état de  $U^3O^8$ . Nous avons trouvé :

|                | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $CO^2$ ) $^2$ $UO^2$ , $3H^2O$ |
|----------------|-------|-------|--------------------------------------------------|
| C %.....       | 5,71  | 5,69  | 5,81                                             |
| H %.....       | 1,54  | 1,53  | 1,45                                             |
| $U^3O^8$ %.... | 68,03 | 68,07 | 68,15                                            |

Nous avons donc obtenu, par ce procédé, l'oxalate d'uranyle cristallisant avec 3 molécules d'eau de formule :  $(CO^2)^2UO^2, 3H^2O$ .

**PROPRIÉTÉS.** — Cet hydrate est nettement cristallisé et de couleur jaune verdâtre. Il est peu soluble dans l'eau à

froid (100 cc. de solution saturée à  $+ 16^{\circ}$  en contiennent 0 gr. 86), il est à peine soluble dans les alcools éthylique et méthylique, complètement insoluble dans le chloroforme, l'acétone, l'éther, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole. Les solutions aqueuses saturées d'oxalate d'uranyle ne précipitent pas par addition d'acide oxalique en excès. Cette remarque nous avait fait croire à la présence d'un sel acide ; mais en présence d'un très grand excès d'acide, en opérant la concentration soit à chaud au bain-marie, soit à froid dans le vide sulfurique et en privant le produit obtenu de l'excès d'acide pouvant le souiller, au moyen de l'alcool, nous n'avons pu isoler d'autre sel que celui que nous venons d'analyser, ainsi que le montrent les dosages d'uranium ci-dessous :

|                                         | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>(CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> ,3H <sup>2</sup> O |
|-----------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai...                        | 0,3395 | 0,4965 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> trouvé... | 0,2299 | 0,3381 |                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %.....    | 68,01  | 68,09  | 68,15                                                                              |

Le sel obtenu en présence d'un excès d'acide est donc encore l'oxalate trihydraté, mais il est beaucoup mieux cristallisé.

Nous avons ensuite étudié la déshydratation de ce sel. Dans un dessiccateur à acide sulfurique, celle-ci, rapide au début, devient ensuite très lente. Au contraire, dans le vide sulfurique, ce sel se déshydrate facilement et en 48 heures, il perd 2 molécules d'eau. Le tableau ci-dessous rend compte de la vitesse de cette déshydratation :

|                      | 1°     | 2°     |
|----------------------|--------|--------|
| Poids initial.....   | 1,5950 | 2,3240 |
| Après 24 heures..... | 1,4580 | 2,1284 |
| — 48 heures.....     | 1,4550 | 2,1195 |
| — 10 jours.....      | 1,4560 | 2,1190 |
| — 15 jours.....      | 1,4550 | 2,1195 |
| Perte de poids.....  | 0,1400 | 0,2045 |
| Soit %.....          | 8,77   | 8,80   |

La perte d'eau théorique pour 2 molécules est de 8,72<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, le produit obtenu répond donc à la formule :  $(\text{CO}_2)^2\text{UO}^2, \text{H}_2\text{O}$ .

A l'étuve à 100°, il perd rapidement de son poids pendant les deux premières heures. Cette perte s'élève à 8,80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> environ et correspond, comme dans le cas précédent, à celle de 2 molécules d'eau ; puis elle augmente un peu dans la suite, c'est ce que nous montrent les résultats ci-dessous :

|                                        | 1°                                      | 2°                                      |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Poids initial .....                    | 1,4990                                  | 2,3240                                  |
| Après 2 heures .....                   | 1,3674 8,79 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 2,1190 8,80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| — 5 heures.....                        | 1,3631                                  | 2,1132                                  |
| — 9 heures.....                        | 1,3628                                  | 2,1124                                  |
| — 10 heures.....                       | 1,3626                                  | 2,1120                                  |
| Perte totale de poids....              | 0,1364                                  | 0,2120                                  |
| Soit <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ..... | 9,10                                    | 9,12                                    |

MM. CESCHNER DE CONINCK et RAYNAUD disent avoir obtenu, après 4 heures de dessiccation à 100°, l'oxalate anhydre ; nous n'avons pu préparer, dans ces conditions, que l'oxalate retenant encore 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> environ d'eau, confirmant ainsi l'opinion d'EBELMEN. D'ailleurs nous reviendrons tout à l'heure sur l'étude de ce monohydrate.

Si l'on porte les échantillons précédents à 160°, le monohydrate perd sa molécule d'eau et nous obtenons finalement l'oxalate anhydre de couleur blanc jaunâtre, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

|                                        | 1°     | 2°                                                            |
|----------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------|
| Poids initial de monohydrate.          | 1,3671 | 1,3950                                                        |
| Après 2 heures.....                    | 1,3014 | 1,3281                                                        |
| — 8 heures.....                        | 1,3015 | 1,3280                                                        |
| Perte de poids totale.....             | 0,1976 | Perte de poids partielle : 0,0669                             |
| Soit <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ..... | 13,18  | Soit calculé Perte totale <sup>0</sup> / <sub>0</sub> : 13,19 |

La teneur théorique en eau de l'oxalate trihydaté est de 13,09 et correspond sensiblement à celle que nous avons

trouvée. Nos résultats diffèrent ici de ceux d'EBELMEN qui considère la déshydratation impossible sans qu'il y ait décomposition du corps.

Les mêmes échantillons maintenus à 200° ne subissent pas encore de décomposition sensible. Le sel anhydre, abandonné à l'air libre à la température ordinaire, fixe peu à peu son eau d'hydratation. Plusieurs échantillons avaient repris leurs 3 molécules d'eau après 24 heures.

Chauffé à l'air entre 300-400°, il se déshydrate d'abord, se décompose et donne comme résidu un mélange d'oxyde noir et d'oxyde rouge brique; puis calciné au rouge, il donne l'oxyde  $U^3O^8$  pur.

Les solutions de ce sel sont stables à l'obscurité; à la lumière solaire, ainsi que l'a montré EBELMEN et que l'ont confirmé MM. GESCHNER DE CONINCK et RAYNAUD, elles se décomposent en laissant précipiter un oxyde violet uranoso-uranique se transformant au sein même de la solution en dihydrate uranique  $UO^3, 2H^2O$ . D'autre part, nous avons observé le dégagement d'un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique provenant de la décomposition de l'acide oxalique, comme l'ont signalé de nombreux expérimentateurs.

A l'ébullition, les solutions aqueuses d'oxalate uranique ne sont pas hydrolysées, elles se concentrent tout simplement en donnant le même hydrate que celui d'où l'on était parti.

**2° Oxalate monohydraté.** — On l'obtient à partir du sel trihydraté en maintenant celui-ci dans le vide sulfurique pendant 2 ou 3 jours ou à 100° pendant 2 heures.

C'est sensiblement ce composé qu'ont obtenu et qu'ont analysé MM. GESCHNER DE CONINCK et RAYNAUD, et qu'ils ont considéré comme étant de l'oxalate anhydre. De notre côté, nous avons aussi dosé dans ce produit l'uranium par

calcination jusqu'à poids constant en opérant en creuset ouvert ou fermé. Dans les deux cas, nous avons obtenu le même pourcentage en oxyde, mais en creuset fermé, la durée de la calcination est plus longue. L'oxyde, obtenu dans les deux cas, est noir, à reflets verdâtres et se trouve constitué par de l'oxyde  $U^3O^8$  ainsi que l'a déjà dit EBELMEN et non par de l'oxyde  $UO^2$  comme l'affirme les deux auteurs précédemment cités ; voici d'ailleurs les résultats que nous avons trouvés :

|                                | Creuset ouvert | Creuset fermé | Calculé pour<br>( $CO^2$ ) $^2UO^2, H^2O$ |
|--------------------------------|----------------|---------------|-------------------------------------------|
| Prise d'essai....              | 0,3762         | 0,2945        |                                           |
| $U^3O^8$ ,.....                | 0,2810         | 0,2199        |                                           |
| $U^3O^8$ $\frac{0}{100}$ ..... | 74,70          | 74,66         | 74,67                                     |

Pour plus de certitude, nous avons repris ces deux échantillons d'oxyde par l'acide azotique qui les dissout rapidement ; après évaporation de l'acide azotique en excès, nous avons calciné l'azotate formé, pesé l'oxyde  $U^3O^8$  résultant de cette calcination et comparé les résultats :

|                                                 | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> |
|-------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Poids initial d'oxyde.....                      | 0,2800         | 0,2199         |
| Après dissolution dans $AzO^3H$ et calcination. | 0,2799         | 0,2200         |

Nous voyons par là que le résidu de la calcination au rouge est constitué en creuset ouvert ou fermé par l'oxyde  $U^3O^8$ .

De plus, alors que nous obtenons pour un produit séché comme précédemment pendant 4 heures un pourcentage en oxyde voisin de 75  $\frac{0}{100}$ , M. ŒSCHNER DE CONINCK, dans sa méthode de détermination du poids atomique de l'uranium donne comme pourcentage en oxyde de ce produit un chiffre variant entre 75,41 et 75,49, différant du nôtre de 0,50  $\frac{0}{100}$  environ en plus.

Nous avons alors fait des dosages d'uranium par calci-

nation en creuset ouvert ou fermé sur de l'oxalate desséché pendant 4 heures à  $100^{\circ}$  en opérant avec des quantités de matière variant entre 0,25 et 0,30. Nous avons constaté que la perte en  $H^2O$ , dans le cas où il y a peu de substance, est un peu plus élevée et peut atteindre  $9,50\%$  sans jamais dépasser ce chiffre. De plus, il est très difficile de faire une pesée rigoureuse, car le sel desséché reprend rapidement de l'eau et suivant la durée de cette opération, l'augmentation de poids peut être facilement de  $0,50$  à  $1\%$  ; aussi le pourcentage en oxyde varie-t-il sensiblement. C'est ainsi que nous avons trouvé, dans trois opérations différentes, les teneurs suivantes :

|                  | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | 3 <sup>o</sup> |
|------------------|----------------|----------------|----------------|
| $U^3O^8\%$ ..... | 75,18          | 75,47          | 74,82          |

Ce monohydrate, comme nous l'avons déjà vu, redonne rapidement le sel trihydraté par exposition à l'air libre. MM. OESCHNER et CONINCK et RAYNAUD prétendent qu'en l'espace de 4 mois ce sel n'a pu reprendre que 2 molécules  $1/6$  d'eau, fait qu'ils attribuent à la forte chaleur qui a régné dans le midi en 1912 (de  $+ 29^{\circ}$  à  $33^{\circ}$ ) et ils trouvent pour ce composé une teneur en  $UO^2\%$  de 68,03. Qu'ils admettent avec nous que l'oxyde pesé dans ces conditions est l'oxyde  $U^3O^8$  et qu'ils comparent le pourcentage qu'ils ont obtenu avec la teneur théorique en  $U^3O^8\%$  de l'oxalate trihydraté qui est de 68,15, ils conclueront que leur sel était bien revenu à l'état d'oxalate trihydraté et que le produit d'où ils étaient partis était non pas l'oxalate anhydre, mais un oxalate ayant une teneur en eau voisine de celle du monohydrate.

**Oxalate anhydre.** — L'oxalate à  $3H^2O$ , maintenu à  $160^{\circ}$  pendant 2 ou 3 heures perd intégralement son eau et donne du sel anhydre.

C'est un composé blanc jaunâtre qui revient rapidement, comme nous l'avons déjà dit, à l'état de sel trihydraté,

Par calcination à l'air en creuset ouvert ou fermé, il donne aussi l'oxyde  $U^3O^8$ , ainsi que l'établissent les 2 dosages suivants :

|                              | 1 <sup>o</sup> | 2 <sup>o</sup> | Calculé pour<br>( $CO^2$ ) $_2$ $UO^2$ |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------------|
| Poids initial...             | 0,5250         | 0,4875         | —                                      |
| $U^3O^8$ trouvé ..           | 0,4110         | 0,3819         |                                        |
| $U^3O^8$ $\frac{0}{0}$ ..... | 78,27          | 78,34          | 78,42                                  |

*En résumé*, nous avons préparé l'oxalate d'uranyle trihydraté de formule :  $(CO^2)_2UO^2, 3H^2O$ . Nous avons montré que :

1<sup>o</sup> à 100°, pendant 2 heures ou dans le vide jusqu'à poids constant, il donne le monohydrate, confirmant ainsi l'opinion d'EBELMEN contredite par MM. ŒSCHNER DE CONINCK et RAYNAUD ;

3<sup>o</sup> qu'à 160°, il perd entièrement son eau sans se décomposer pour fournir le sel anhydre ;

3<sup>o</sup> qu'à l'air, en creuset ouvert ou fermé, il donne par calcination au rouge l'oxyde  $U^3O^8$  et non l'oxyde  $UO^2$  ainsi que l'affirment les deux auteurs précédemment cités ;

4<sup>o</sup> enfin que l'oxalate monohydraté et l'oxalate anhydre, laissés à l'air à la température ordinaire, reviennent en 24 heures à l'état de sel trihydraté, contrairement aux dires des mêmes auteurs.

## Malonate d'uranyle.

---

Ce sel a déjà été signalé par FAY (12) qui l'obtint par hasard dans une étude générale de l'action de l'oxalate d'uranyle sur les différents acides organiques à la lumière solaire. Ce sel précipite quand on ajoute de l'acide malonique à une solution d'oxalate d'uranyle sous forme d'une poudre cristalline jaune clair auquel l'auteur a attribué la formule :  $(C^3H^2O^6)_2UO^2, 3H^2O$ .

Nous sommes facilement parvenu à isoler deux hydrates de ce sel ; le premier à  $3H^2O$ , le second à  $1H^2O$ .

**Malonates hydratés.** — 1° *Malonate trihydraté.* — Tout d'abord nous avons essayé d'appliquer notre méthode de préparation générale ; mais, ici, par suite de la faible solubilité du malonate, elle constitue plutôt un mode de formation ; cependant elle nous a permis d'obtenir quelques grammes de ce sel. Voici comment nous avons opéré :

1° Dans une capsule chauffée à feu nu, nous versons 6 grammes de monohydrate uranique dans 3000 cc. d'eau distillée et nous portons à l'ébullition. Nous ajoutons alors 10 gr. d'acide malonique. L'oxyde se dissout petit à petit pour donner une solution jaune verdâtre. Après filtration, nous la concentrons au bain-marie jusqu'à 50 ou 100 cc. Pendant cette opération, il se dépose à chaud un produit cristallin jaune verdâtre qui a été essoré, séché à l'air jusqu'à poids sensiblement constant, puis soumis à l'analyse ;

2° Dans une deuxième méthode qui constitue le mode de préparation, nous déplaçons à froid et à l'obscurité l'acide acétique de l'acétate d'uranyle en solution très concentrée au moyen de l'acide malonique. Nous dissolvons donc 20 gr. d'acétate d'uranyle dans 300 cc. d'eau distillée, puis nous ajoutons 10 gr. d'acide malonique pur.

Après dissolution de l'acide, il se forme rapidement un trouble de la liqueur, suivi presque aussitôt d'un précipité qui va en s'accroissant jusqu'à décoloration presque totale de la liqueur au bout de quelques heures. Le produit ainsi obtenu a le même aspect que le précédent; soumis aux mêmes manipulations, nous l'avons alors analysé.

Nous avons dosé le carbone et l'hydrogène par combustion et l'uranium a été pesé à l'état d' $U^3O^8$  après calcination à l'air, nous avons trouvé :

|                | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>( $CO^2, CH^2, CO^2$ ) $UO^2, 3H^2O$ |
|----------------|-------|-------|------------------------------------------------------|
| C %/0.....     | 8,32  | 8,37  | 8,44                                                 |
| H %/0.....     | 1,94  | 1,97  | 1,87                                                 |
| $U^3O^8$ %/0.. | 65,78 | 65,75 | 65,92                                                |

Ces deux analyses nous montrent que dans les deux cas nous avons obtenu le même hydrate répondant à la formule :  $(CO^2, CH^2, CO^2)UO^2, 3H^2O$ .

PROPRIÉTÉS. — Le malonate trihydraté est un sel bien cristallisé, jaune verdâtre, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther, la benzine. Il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide malonique, ce qui tend à prouver l'existence d'un sel acide en solution.

A l'air sec, la déshydratation s'effectue normalement ainsi que le montrent les tableaux suivants :

|                              | 1°     | 2°     |
|------------------------------|--------|--------|
| Poids initial.....           | 2,7690 | 0,9480 |
| Après 2 jours . . . . .      | 2,7570 | 0,9375 |
| — 5 jours . . . . .          | 2,7290 | 0,9280 |
| — 7 jours . . . . .          | 2,6840 | 0,9015 |
| — 9 jours . . . . .          | 2,6245 | 0,8820 |
| — 12 jours . . . . .         | 2,5860 | 0,8735 |
| — 16 jours . . . . .         | 2,5360 | 0,8656 |
| — 1 mois . . . . .           | 2,5360 | 0,8660 |
| Perte de poids . . . . .     | 0,2330 | 0,0820 |
| Soit $\frac{0}{0}$ . . . . . | 8,42   | 8,55   |

On constate qu'au bout d'une quinzaine de jours la perte en eau est voisine de celle qui correspond à la perte de deux molécules d'eau du trihydrate (qui théoriquement est de 8,44  $\frac{0}{0}$ ).

Le produit obtenu peut être représenté par la formule :  $(\text{CO}_2, \text{CH}_2\text{CO}_2)\text{UO}_2, \text{H}_2\text{O}$ . Ce monohydrate est stable à l'air à la température ordinaire.

Dans le vide sulfurique, ce monohydrate ne change pas de poids, même après un séjour prolongé.

A 100°, il perd en 2 heures 8,50  $\frac{0}{0}$  de son poids, ce qui correspond à la perte de deux molécules d'eau, et il est sensiblement stable ensuite à cette température :

|                                  | 1°     | 2°     |
|----------------------------------|--------|--------|
| Poids initial.....               | 2,5150 | 1,2440 |
| Après 2 heures.....              | 2,3012 | 1,1357 |
| — 5 heures.....                  | 2,3008 | 1,1352 |
| — 7 heures.....                  | 2,3002 | 1,1348 |
| Perte de poids après 2 heures .. | 0,2138 | 0,1083 |
| Soit $\frac{0}{0}$ . . . . .     | 8,50   | 8,70   |

A 140°, il continue à se déshydrater lentement, ainsi les échantillons précédents donnent :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Après 2 heures..... | 2,2922 | 1,1252 |
| — 5 heures.....     | 2,2810 | 1,1180 |

A 180°, il perd le reste de son eau pour laisser le sel anhydre stable à cette température ; le produit obtenu est blanc jaunâtre :

|                         | 1°     | 2°     |
|-------------------------|--------|--------|
| Après 2 heures.....     | 2,1954 | 1,0840 |
| — 7 heures.....         | 2,1949 | 1,0835 |
| Perte totale de poids.. | 0,3201 | 0,1695 |
| Soit %.....             | 12,73  | 12,90  |

La teneur en eau du malonate trihydraté, qui est théoriquement de 12,73 %, est très voisine de celle que nous venons d'observer ; nous pouvons dire qu'à cette température il se produit le malonate anhydre :  $(\text{CO}^2, \text{CH}^2, \text{CO}^2) \text{UO}^2$ .

Par calcination au rouge, il donne finalement un oxyde noir à reflets verdâtres qui est constitué par l'oxyde  $\text{U}^3\text{O}^8$ .

**2° Malonate monohydraté.** — Pour l'obtenir, il suffit de déshydrater le malonate trihydraté : 1° au moyen d'un séjour à poids constant dans le vide sulfurique, 2°, par un séjour de 2 heures à 100°.

Nous avons dosé dans ce sel l'uranium par calcination à l'air :

|                                     | 1°     | 2°     | Calculé pour<br>$(\text{CO}^2, \text{CH}^2, \text{CO}^2) \text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$ |
|-------------------------------------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids initial.....                  | 0,3435 | 0,2250 | —                                                                                         |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ trouvé ..... | 0,2468 | 0,1621 |                                                                                           |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ %.....       | 71,85  | 72,05  | 72,00                                                                                     |

Ce sel, contrairement à l'oxalate monohydraté, est stable à l'air libre.

**Malonate anhydre.** — Sa préparation consiste à déshydrater entièrement le malonate ordinaire en maintenant celui-ci pendant 3 heures environ à 180°.

Nous avons analysé ce sel par combustion et par calcination à l'air :

|                                     | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CO <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CO <sup>2</sup> )UO <sup>2</sup> |
|-------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0 .....                         | 9,51  |       | 9,66                                                                                |
| H %/0 .....                         | 0,61  |       | 0,54                                                                                |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> ..... | 75,37 | 75,52 | 75,48                                                                               |

Ce sel est blanc jaunâtre ; il est stable aussi à l'air, ce qui le différencie de l'oxalate anhydre.

*En résumé*, nous avons donc obtenu le malonate trihydraté de formule : (CO<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>,3H<sup>2</sup>O. Ce sel perd dans le vide et à 100° deux molécules d'eau pour donner le monohydrate : (CO<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>,H<sup>2</sup>O.

Enfin, à 180° il abandonne entièrement son eau de cristallisation, ce qui nous conduit au sel anhydre : (CO<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>.

## Succinate d'uranyle.

---

Le succinate d'uranyle a été préparé et analysé par RAMMELSBERG (5). Il l'obtenait en évaporant à siccité une solution formée de 4 parties de nitrate d'uranyle cristallisé et d'une partie d'acide succinique. Pour purifier le produit, il le lavait avec un peu d'eau. Il lui attribua la formule suivante :  $(\text{CO}^2, \text{CH}^2, \text{CH}^2, \text{CO}^2)\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$ .

Nous avons réussi à préparer deux hydrates de ce sel :

- 1° l'un à froid cristallisant avec 2 molécules d'eau ;
- 2° l'autre à chaud avec une molécule d'eau.

**Succinates hydratés d'uranyle.** — 1° *Succinate dihydraté.* — PRÉPARATION. — Nous avons recours, ici, au déplacement de l'acide acétique de l'acétate d'uranyle en solution concentrée par l'acide succinique en excès ; le succinate précipite.

Nous dissolvons donc 20 gr. d'acétate d'uranyle dans 300 à 350 cc. d'eau distillée ; à cette solution, nous ajoutons 8 gr. d'acide succinique. L'acide succinique se dissout assez rapidement et, au bout de quelques minutes, la solution se trouble et laisse précipiter un produit jaune verdâtre nettement cristallisé. Au bout de 24 heures, le succinate s'est presque entièrement déposé. Nous avons alors séché convenablement à l'air le produit obtenu et nous y avons dosé l'hydrogène et le carbone par combustion et l'uranium à l'état de  $\text{U}^3\text{O}^8$  par calcination à l'air ; nous avons trouvé :

|                                        | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CO <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CO <sup>2</sup> )UO <sup>2</sup> ,2H <sup>2</sup> O |
|----------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 11,24 | 11,26 | 11,36                                                                                                                   |
| H %/0.....                             | 1,96  | 1,97  | 1,89                                                                                                                    |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0..... | 66,42 | 66,49 | 66,62                                                                                                                   |

Le sel répond à la formule du succinate neutre dihydraté :  
(CO<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>,2H<sup>2</sup>O.

PROPRIÉTÉS. — Le succinate dihydraté se présente sous forme de petits cristaux jaunes verdâtres. Il est presque insoluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

Il est absolument stable dans l'air sec ainsi que dans le vide sulfurique.

A 100°, il commence à se déshydrater, mais très lentement, comme l'établissent les résultats ci-dessous :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 2,0000 | 1,2240 |
| Après 2 heures..... | 1,9930 | 1,2196 |
| — 5 —.....          | 1,9850 | 1,2142 |

A 150°, il abandonne après 2 heures une quantité d'eau supérieure à celle qui correspondrait à la perte d'une molécule d'eau et, maintenu à cette température, il continue à en perdre :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Après 2 heures..... | 1,9100 | 1,1685 |
| — 4 —.....          | 1,9024 | 1,1636 |
| — 6 —.....          | 1,8978 | 1,1604 |

Enfin, à 190-195°, il se déshydrate complètement en donnant le sel anhydre stable à cette température :

|                            | 1°     | 2°     |
|----------------------------|--------|--------|
| Après 3 heures.....        | 1,8314 | 1,1206 |
| — 5 —.....                 | 1,8290 | 1,1190 |
| — 10 —.....                | 1,8290 | 1,1187 |
| Perte totale de poids..... | 0,1710 | 0,1053 |
| Soit %/0.....              | 8,55   | 8,60   |

La teneur en eau du sel dihydraté est théoriquement de 8,52%. On obtient donc finalement le succinate anhydre, comme nous le prouvent indiscutablement les analyses suivantes :

|                                        | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>[CO <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CO <sup>2</sup> )UO <sup>2</sup> |
|----------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 12,32 |       | 12,42                                                                                                |
| H %/0.....                             | 1,09  |       | 1,03                                                                                                 |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0. . . | 72,72 | 72,64 | 72,74                                                                                                |

Au rouge par calcination à l'air, il donne un oxyde noir constitué par l'oxyde U<sup>3</sup>O<sup>8</sup>.

**2° Succinate monohydraté.**— PRÉPARATION.— 10 gr. de monohydrate uranique sont placés dans une capsule avec 20 gr. d'acide succinique, c'est-à-dire d'un grand excès d'acide, le tout en présence de 500 cc. d'eau distillée ; nous chauffons au bain-marie. L'acide succinique se dissout rapidement et se combine avec l'oxyde pour donner une solution qui, maintenue au bain-marie, ne tarde pas à laisser précipiter tout à coup et intégralement la totalité du sel dissous. Dans ce cas, il y a d'abord formation d'un sel acide soluble, puis dédoublement de ce sel sous l'action de la chaleur en acide, d'une part, et sel neutre d'autre part.

Ce composé se produit encore à chaud, sans passer à l'état de solution ; c'est ainsi que le monohydrate d'uranyle, chauffé au bain-marie en présence d'une petite quantité d'eau tenant en solution un petit excès d'acide succinique, se transforme complètement et assez rapidement en un produit jaune verdâtre sans qu'à aucun moment nous ayons observé de solution.

Le composé ainsi obtenu, séché convenablement à l'air jusqu'à poids constant, a été soumis à l'analyse ; nous avons trouvé :

|                                       | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(CO <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CH <sup>2</sup> ,CO <sup>2</sup> )UO <sup>2</sup> ,H <sup>2</sup> O |
|---------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/.....                             | 11,56 | 11,62 | 11,86                                                                                                                  |
| H %/.....                             | 1,56  | 1,55  | 1,48                                                                                                                   |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/..... | 69,50 | 69,42 | 69,51                                                                                                                  |

Ce sel répond donc à la formule du sel neutre monohydraté déjà obtenu par RAMMELSBURG : (CO<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CH<sup>2</sup>,CO<sup>2</sup>)UO<sup>2</sup>,H<sup>2</sup>O.

PROPRIÉTÉS. — Le succinate monohydraté est jaune verdâtre, cristallisé finement. Il se conduit vis-à-vis des divers dissolvants comme le dihydrate. Il est stable à 100°, mais il commence à se déshydrater lentement vers 150°, pour devenir anhydre vers 190-195°.

| A 150° :            | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 1,4485 | 1,1220 |
| Après 2 heures..... | 2,4446 | 1,1194 |
| — 6 — .....         | 1,4392 | 1,1128 |
| A 190-195° :        |        |        |
| Après 3 heures..... | 1,3792 | 1,0742 |
| — 5 — .....         | 1,3850 | 1,0718 |
| — 10 — .....        | 1,3845 | 1,0715 |
| Perte de poids..... | 0,0640 | 0,0505 |
| Soit %/.....        | 4,42   | 4,50   |

La teneur en eau du sel monohydraté est de 4,45 %/, théoriquement. Le produit que nous obtenons alors est blanc jaunâtre.

**Succinate anhydre.** — PRÉPARATION. — Elle consiste dans la déshydratation des deux hydrates étudiés plus haut à 190-195° pendant 4 heures.

Ce sel est d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est stable à 200°; abandonné à l'air, il n'est pas hygroscopique.

*En résumé*, nous avons obtenu deux succinates hydratés :

l'un à deux molécules d'eau qui n'avait pas encore été signalé, l'autre à une molécule déjà décrit antérieurement à nous, mais que nous avons obtenu par une méthode différente.

La déshydratation de l'un ou l'autre des deux hydrates à 190-195°, pendant 4 heures, nous donne le sel anhydre.

## CHAPITRE IV.

---

### Sels dérivant des polyacides à fonction complexe.

---

Nous n'avons étudié, dans ce chapitre, que deux sels : le tartrate et le citrate d'uranyle.

---

#### Tartrate d'uranyle.

---

Ce sel a été étudié par PÉLIGOT (4). Il le préparait par action de l'oxyde uranique  $\text{UO}^3$  sur l'acide tartrique en solution aqueuse et concentration de la solution ainsi obtenue. Par cristallisation à chaud, il isola un sel neutre qu'il considéra comme anhydre et auquel il attribua la formule :  $(\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6)\text{UO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ . Cet hydrate perd ses trois molécules d' $\text{H}^2\text{O}$  dans le vide sec ou à l'étuve à  $150^\circ$  en donnant le sel précédemment cité.

Plus récemment ITZIG (15) a préparé, d'après le procédé de PÉLIGOT, du tartrate d'uranyle auquel il a attribué la même composition :  $(\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6)\text{UO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ .

WALDEN (39), ayant constaté que les solutions alcalines des sels d'urane provoquaient un accroissement important de l'activité optique de l'acide tartrique et malique, ITZIG

(39) WALDEN. —Ber. Dstch. Ch Ges., 30, p. 2889.

étudia alors spécialement l'activité optique du tartrate d'uranyle et il constata que le pouvoir rotatoire moléculaire de ce sel était environ 7 fois plus élevé que celui des tartrates neutres. D'autre part, ce sel ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de calcium et de plus la potasse ne produit de précipité qu'après addition de plus de deux molécules. Aussi cet auteur propose-t-il de considérer cette combinaison, non comme un sel mais comme un acide tartro-uranique condensé dont on peut écrire la formule développée ainsi :  $(\text{COOH}, \text{CHOH}, \text{CHOH}, \text{CO}^2)\text{UO}^2, \text{OH}$ , ce qui permet d'expliquer les faits d'expérience signalés plus haut.

L'étude que nous avons faite du tartrate d'uranyle nous a permis de préciser davantage les conditions de formation de ces différents hydrates.

**Tartrates d'uranyle hydratés.** — 1° *Tartrate d'uranyle quadrihydraté*  $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)\text{UO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ , ou, d'après Itzig,  $\text{COOH}, \text{CHOH}, \text{CHOH}, \text{CO}^2, \text{UO}^2, \text{OH}, 3\text{H}^2\text{O}$ . — PRÉPARATION. — Nous chauffons dans une capsule contenant 700 à 800 cc. d'eau 20 gr. d'hydrate uranique et 10 à 12 gr. d'acide tartrique. Il se forme une solution jaune verdâtre que nous concentrons jusqu'au commencement de cristallisation. Nous abandonnons alors au refroidissement. Il se dépose très lentement de petits cristaux de couleur jaune verdâtre qui ont été maintenus au sein des eaux-mères pendant une huitaine de jours. Le sel isolé a donné à l'analyse les résultats suivants :

|                                     | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)\text{UO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ |
|-------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|
| CO % .....                          | 9,69  |       | 9,78                                                                               |
| H % .....                           | 2,51  |       | 2,44                                                                               |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> ..... | 57,21 | 57,23 | 57,33                                                                              |

Le sel obtenu est donc le tartrate quadrihydraté :  $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)\text{UO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ .

Le maintien au contact de la solution saturée est indispensable pour obtenir le sel dans cet état d'hydratation.

PÉLIGOT avait constaté que la cristallisation d'une solution concentrée chaude de tartrate d'uranyle donnait des produits de composition variable. Nous avons reconnu que cette variation était due à la cristallisation d'un mélange des deux hydrates formés successivement pendant le refroidissement et dont les proportions relatives seront en fonction notamment de la masse de la solution et de la vitesse de refroidissement.

PROPRIÉTÉS. — Le tartrate quadrihydraté se présente sous forme de petits cristaux de couleur jaune verdâtre. Il se dissout très lentement dans l'eau à la température ordinaire quoique sa solubilité ne soit pas négligeable (100 cc. de solution saturée à 17° en contiennent 3 gr. 82). Il est à peine soluble dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans les autres dissolvants organiques.

Nous avons repris l'étude de la déshydratation de ce composé à froid dans l'air et dans le vide sec, à chaud à 100°, 150°, 200° et 220°.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, il est impossible, même après un séjour d'un mois, de lui enlever plus de 7,50 % d'eau, ce qui correspond sensiblement à deux molécules d'eau. Le sel ainsi privé d'eau reprend en 24 heures l'eau qu'il avait perdu pour redonner le sel initial.

Dans le vide sulfurique, il abandonne en une quinzaine de jours, de 11 à 11,10 % de son poids, ce qui correspond à une perte de trois molécules d'eau (la perte théorique étant de 11,02) et le sel obtenu y est stable.

Sous l'action de la chaleur, on observe, au bout de trois heures à 150° une perte en eau correspondant également à 11 % et le produit obtenu est stable aussi à cette température. Ces deux procédés de déshydratation nous con-

duisent donc au monohydrate :  $(C^4O^6H^4)UO^2, H^2O$ , ce qui confirme les affirmations de PÉLIGOT.

ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS DE TARTRATE. — Les solutions aqueuses de tartrate ne subissent aucune action hydrolysante, il est facile de le purifier par recristallisation.

Elles sont très stables à l'obscurité, mais à la lumière solaire elles se décomposent très rapidement.

Ainsi, en l'absence d'air, c'est-à-dire dans un tube complètement clos, permettant de recueillir les gaz provenant de la décomposition une solution saturée de tartrate se trouble rapidement, devient jaune brunâtre, puis laisse précipiter au bout de 3 ou 4 jours un composé jaune sale. C'est alors que se produit un dégagement gazeux qui augmente très rapidement sans que le précipité ait changé d'aspect et que la liqueur soit devenue incolore. Le produit jaune sale est un sel basique, dont nous n'avons pas poursuivi l'étude. Quant aux gaz, ils sont uniquement constitués par de l'anhydride carbonique.

En présence d'air, la décomposition s'effectue d'une façon semblable, mais le sel basique qui précipite se transforme lentement dans la suite en un produit marron, puis rouge violacé pour donner finalement au bout de trois mois environ l'oxyde violet uranoso-uranique.

2° *Tartrate monohydrate*  $(C^4H^4O^6)UO^2, H^2O$  ; ou, d'après Itzig :  $C^4H^3O^6, UO^2, OH$ . — PRÉPARATION. — On le prépare à l'état de pureté par cristallisation à chaud d'une solution de tartrate d'uranyle obtenue comme précédemment ainsi que l'a montré PÉLIGOT et ainsi que nous l'avons vérifié en soumettant à l'analyse le sel convenablement séché à l'air :

|                                        | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>(C <sup>2</sup> O <sup>6</sup> H <sup>4</sup> )UO <sup>2</sup> .H <sup>2</sup> O |
|----------------------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C %/0.....                             | 10,79 |       | 10,99                                                                                            |
| H %/0.....                             | 1,46  |       | 1,37                                                                                             |
| U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> %/0..... | 64,21 | 64,32 | 64,41                                                                                            |

On peut encore l'obtenir par déshydratation du sel quadrihydraté dans le vide sulfurique pendant une quinzaine de jours ou par la chaleur à 150° pendant 3 heures.

PROPRIÉTÉS. — Le tartrate monohydraté a le même aspect que le sel quadrihydraté, et il possède les mêmes dissolvants. Il est plus soluble dans l'eau contenant un gros excès d'acide d'où il cristallise avec le même état d'hydratation mais sous un plus bel aspect. Abandonné à l'air, il reprend très lentement de l'eau. Il est stable dans le vide sulfurique ainsi qu'à 150°. A 200°, il ne se décompose pas encore; mais à 220°, il perd de l'eau lentement en prenant une couleur grise. Par calcination au rouge, il donne comme résidu un oxyde noir constitué par l'oxyde U<sup>3</sup>O<sup>8</sup>.

*En résumé*, nos observations concernant le tartrate d'uranyle sont en parfait accord avec celles de PÉLIGOT ; nous avons cependant fait connaître les conditions à remplir pour préparer facilement le quadrihydrate à l'état de pureté.

---

## Citrate d'uranyle.

---

Le citrate d'uranyle a été signalé par BERZÉLIUS comme un sel jaune et peu soluble dans l'eau. Depuis cette époque, DITTRICH (14) a étudié les propriétés d'une solution de ce sel, sans pour cela isoler ce composé.

**Citrates d'uranyles hydratés. — Citrate hexahydraté.**  
 — PRÉPARATION. — Pour obtenir ce sel, il est nécessaire d'opérer en présence d'un faible excès de monohydrate d'uranyle. On chauffe dans une capsule contenant 150 cc. d'eau, 22 gr. d' $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$  et 10 gr. d'acide citrique. Quand la réaction est terminée, on décante la liqueur que l'on concentre ensuite au bain-marie jusqu'à consistance très épaisse. On la répartit alors en mince couche dans des cristallisoirs et l'on achève la concentration dans l'air ou le vide sec à l'abri de la lumière. On obtient facilement une masse cristalline jaune que l'on abandonne à l'air afin de lui permettre de se saturer d'humidité. Il se produit ainsi un corps de composition constante qui est le citrate neutre d'uranyle à 6 molécules d'eau :  $(\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^5)^2(\text{UO}^2)^3, 6\text{H}^2\text{O}$ , ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

|                                  | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^5)^2(\text{UO}^2)^3, 6\text{H}^2\text{O}$ |
|----------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| C % . . . . .                    | 40,92 | 41,04 | 41,09                                                                                    |
| H % . . . . .                    | 4,73  | 4,75  | 4,69                                                                                     |
| $\text{U}^3\text{O}^8$ % . . . . | 64,82 | 64,86 | 65,00                                                                                    |

**PROPRIÉTÉS.** — Le citrate neutre d'uranyle est jaune; il est excessivement soluble dans l'eau, à peine soluble dans

les alcools méthylique et éthylique et complètement insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

Dans un dessiccateur à acide sulfurique, la déshydratation est lente et n'augmente plus sensiblement lorsqu'elle a atteint 2 % du poids initial.

Dans le vide sulfurique, elle s'effectue assez rapidement et au bout d'une quinzaine de jours le sel est à poids constant. Le tableau ci-dessous nous montre la marche de cette opération :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 2,3590 | 1,2240 |
| Après 2 jours.....  | 2,2542 | 1,1734 |
| — 4 jours.....      | 2,2504 | 1,1718 |
| — 6 jours.....      | 2,2462 | 1,1702 |
| — 9 jours.....      | 2,2326 | 1,1634 |
| — 11 jours.....     | 2,2302 | 1,1592 |
| — 15 jours.....     | 2,2292 | 1,1561 |
| — 30 jours.....     | 2,2295 | 1,1560 |
| Perte de poids..... | 0,1298 | 0,0679 |
| Soit %.....         | 5,50   | 5,55   |

La perte en eau de cet hydrate correspond à celle de 4 molécules d'eau qui, théoriquement, correspond à une perte de poids de 5,54 %, nous sommes donc conduit ainsi au citrate triuranique dihydraté stable dans le vide, mais qui, exposé à l'air, reprend en deux ou trois jours la totalité de son eau.

A l'étuve à 100-110°, il perd en trois heures 5,50 % environ de son poids et fournit le citrate dihydraté qui ne se décompose pas à cette température.

A 150-160°, il abandonne en 3 heures une quantité d'eau voisine de 7 %, (le pourcentage théorique de la perte en eau pour 5 molécules d'eau est de 6,93) et donne alors le citrate monohydraté qui s'y maintient stable. Il est impossible d'éliminer la dernière molécule d'eau ; en élevant la

température on entraîne en même temps la décomposition du sel qui commence déjà vers  $180^{\circ}$  et qui est mise en évidence par l'apparition d'une couleur jaune brun.

Par calcination à l'air, il laisse comme résidu l'oxyde  $U^3O^8$ .

Les solutions concentrées de citrate d'uranyle ne sont pas très stables même à l'obscurité, elles abandonnent à la longue un précipité de sel basique que nous étudierons plus loin. A la lumière solaire, on observe d'abord la formation d'un dépôt jaune de sel basique au bout de 2 ou 3 jours, puis la liqueur brunit et le précipité devient jaune sale pour se transformer à la longue en un composé violet. Dans cette décomposition, on observe la production d'un gaz qui augmente très rapidement dès le deuxième jour. Ce gaz est entièrement constitué par de l'anhydride carbonique.

Il est facile de concentrer au bain-marie une solution de citrate d'uranyle jusqu'à apparition d'une pellicule sans craindre aucune décomposition; mais si l'on continue alors l'évaporation, on remarque au bout de quelque temps la formation abondante d'un composé jaune pâle à peine soluble dans l'eau, que nous allons étudier.

**Citrate basique d'uranyle.** — Ce sel basique se forme rapidement dans l'opération précédente et dans l'hydrolyse lente à froid des solutions concentrées de citrate neutre d'uranyle.

C'est un composé jaune pâle; les analyses suivantes établissent sa composition :

|               | 1°    | 2°    | Calculé pour<br>$(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3, 2H^2O;$<br>$2(UO^3, H^2O)20H^2O$ |
|---------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------|
| $C\%$ .....   | 6,48  | 6,32  | 6,56                                                                     |
| $H\%$ .....   | 2,69  | 2,71  | 2,64                                                                     |
| $U^3O^8\%$ .. | 63,89 | 63,84 | 64,03                                                                    |

C'est donc un citrate basique d'uranyle :



Ce sel est très faiblement soluble dans l'eau, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques.

Dans l'air sec, il ne perd de son poids que très lentement. Dans le vide sulfurique, la déshydratation est plus rapide et, au bout d'une dizaine de jours, le poids reste constant ; le sel perd environ 16,50 % d'eau, ce qui correspond à une teneur en eau de 20 molécules (le pourcentage théorique en eau pour le sel de composition indiquée plus haut est de 16,40). Le tableau ci-dessous résume la marche de cette opération :

|                     | 1°     | 2°     |
|---------------------|--------|--------|
| Poids initial.....  | 0,8410 | 0,9220 |
| Après 2 jours.....  | 0,7292 | 0,8104 |
| — 4 jours.....      | 0,7284 | 0,8064 |
| — 6 jours.....      | 0,7152 | 0,7924 |
| — 9 jours.....      | 0,7020 | 0,7805 |
| — 15 jours.....     | 0,7020 | 0,7800 |
| — 1 mois.....       | 0,7020 | 0,7800 |
| Perte de poids..... | 0,1390 | 0,1420 |
| Soit %.....         | 16,50  | 16,48  |

Le composé ainsi obtenu reprend en 24 heures, à l'air, toute son eau.

A 100°, il n'abandonne guère que 10 % de son poids, mais à 150°, il donne naissance, après 3 heures, par perte de 16,50 % d'eau au corps déjà obtenu dans le vide, auquel on peut donner la formule :  $(\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^5)^2(\text{UO}^2)^3, 2\text{H}^2\text{O} ; 2(\text{UO}^3\text{H}^2\text{O})$ . Ce sel est stable à cette température et on ne peut éliminer les deux molécules d'eau qui restent sans entraîner sa décomposition qui commence vers 200°.

*En résumé*, nous avons préparé un citrate neutre d'uranyle contenant 6 molécules d'eau à la température ordinaire :  $(\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^5)^2(\text{UO}^2)^3, 6\text{H}^2\text{O}$ . Celui-ci perd dans le vide

ainsi qu'à 100°, quatre molécules d'eau pour donner le sel dihydraté. A 150°, il donne naissance au composé monohydraté d'où il est impossible d'enlever l'eau restant sans décomposition. Les sels mono et dihydraté sont très hygroscopiques.

Nous avons aussi obtenu un citrate basique de formule:  $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3; 2H^2O; 2(UO^3H^2O), 20H^2O$ . Dans le vide et à 150°, il abandonne ses 20 molécules d'eau, sans qu'on puisse éliminer dans la suite l'eau qu'il contient encore.

---



## CONCLUSIONS.

---

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer, il résulte que :

I. L'action du monohydrate uranique  $\text{UO}^3\text{H}^2\text{O}$  sur les acides organiques, en présence de l'eau, est un très bon procédé de préparation de ces sels ;

II. Dans la série des sels dérivant des monoacides à fonction simple, nous avons pu obtenir cristallisés à l'état d'hydrates :

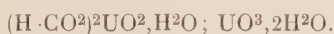
- 1° le formiate d'uranyle...  $(\text{HCO}^2)^2\text{UO}^2, \text{H}^2\text{O}$
- 2° l'acétate d'uranyle.....  $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 3° le propionate d'uranyle.  $(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 4° le butyrate d'uranyle...  $(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 5° l'isobutyrate d'uranyle.  $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right) \text{CH}-\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 6° le valérianate d'uranyle.  $(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 7° l'isovalérianate d'uranyle.  $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right) \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
- 8° le benzoate d'uranyle...  $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$

Tous ces composés, à l'exception du formiate, font partie d'une série très homogène dont l'acétate était le seul terme connu jusqu'ici.

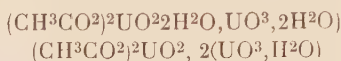
Tous ces sels peuvent donner les sels anhydres correspondants

Ils sont tous hydrolysables en fournissant un hydrate uranique et parfois un composé basique intermédiaire, ainsi que nous l'avons constaté pour les sels suivants :

Le formiate d'uranyle donne le sel basique :



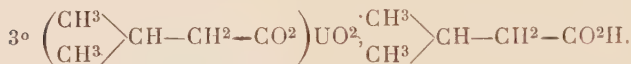
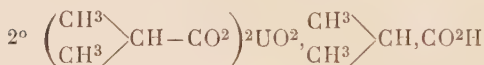
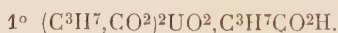
L'acétate d'uranyle donne les sels basiques :



Le benzoate d'uranyle donne le sel basique :



En outre, certains d'entre eux sont très solubles dans l'acide dont ils dérivent, en donnant naissance à des sels acides ; c'est ainsi que les butyrate, isobutyrate et isovalérienate ont fourni respectivement les composés de formule :



Tous, sauf le formiate et l'acétate, sont solubles dans l'éther anhydre en donnant une combinaison étherée qui, dans le cas du butyrate et de l'isovalérienate, retient une demi molécule d'éther pour une de dihydrate.

Le benzoate, qui forme un dihydrate peu stable, fixe énergiquement l'alcool et l'éther, en donnant respectivement les composés suivants :



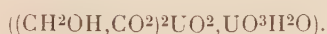
Les solutions aqueuses, sauf celles de benzoate, sont décomposées sous l'action de la lumière solaire, en produisant généralement un précipité violet d'oxyde uranosouranique et un dégagement gazeux formé d'anhydride carbonique et de carbures d'hydrogène saturés.

Dans le cas du formiate, le gaz est constitué par un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, et il se dépose du formiate uraneux.

III. Avec les monoacides à fonction complexe, nous avons préparé et étudié pour la première fois :

- 9° le glycolate d'uranyle...  $(\text{CH}_2\text{OH}, \text{CO}_2)^2\text{UO}^2$   
 10° le lactate d'uranyle.....  $(\text{CH}^3\text{CHOH}, \text{CO}_2)^2\text{UO}^2$   
 11° le quinate d'uranyle.....  $((\text{OH})^4\text{C}^6\text{H}^7\text{CO}_2)^2\text{UO}^2, 2\text{H}_2\text{O}$   
 12° le salicylate d'uranyle...  $\left. \begin{array}{l} \left( \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)^2\text{UO}^2, 2\text{H}_2\text{O} \\ \left( \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)^2\text{UO}^2 \end{array} \right\}$

Le glycolate, seul, nous a donné un sel basique de formule :



L'action de la lumière les décompose, sauf le salicylate, en fournissant un dégagement d'anhydride carbonique et un précipité de sel uraneux.

IV. Parmi les sels dérivant des diacides à fonction simple de la série grasse, nous avons préparé par notre même procédé les composés suivants déjà obtenus :

- 13° l'oxalate d'uranyle.....  $(\text{CO}_2)^2\text{UO}^2, 3\text{H}_2\text{O}$   
 14° le malonate d'uranyle..  $(\text{CO}_2, \text{CH}_2, \text{CO}_2)\text{UO}^2, 3\text{H}_2\text{O}$   
 15° le succinate d'uranyle..  $\left. \begin{array}{l} (\text{CO}_2, \text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CO}_2)\text{UO}^2, 2\text{H}_2\text{O} \\ (\text{CO}_2, \text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CO}_2)\text{UO}^2, \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$

Ces divers hydrates donnent facilement les monohydrates correspondants qui sont eux-mêmes susceptibles de conduire aux sels anhydres.

V. Dans le groupe des sels provenant des polyacides à fonction complexe, nous avons préparé le tartrate et le citrate d'uranyle de formules :

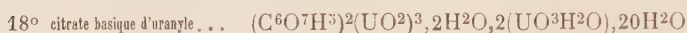
- 16° tartrate d'uranyle...  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)\text{UO}^2, 4\text{H}_2\text{O} \\ (\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)\text{UO}^2, \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$   
 Ou, d'après ITZIG.....  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6)\text{UO}^2, \text{OH}, 3\text{H}_2\text{O} \\ (\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6)\text{UO}^2, \text{OH} \end{array} \right.$   
 17° citrate d'uranyle ....  $(\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^3)^2(\text{UO}^2)^3, 6\text{H}_2\text{O}$

Pour le tartrate, déjà étudié avant nous, nous avons indiqué un procédé pratique de préparation du quadrihydrate.

Ces deux sels ne peuvent perdre, à 200°, leur dernière molécule d'eau sans décomposition.

Sous l'action de la lumière solaire, les solutions de ces deux composés laissent déposer un sel basique, avec dégagement d'anhydride carbonique.

Le tartrate n'est pas hydrolysable ; par contre, le citrate en solution concentrée donne naissance à chaud à un sel basique de formule :



Le citrate basique ainsi obtenu ne peut être privé de ses deux dernières molécules d'eau à 200° sans décomposition.

VI. Dans l'étude de tous les composés décrits dans notre travail, nous avons eu soin de préciser et de détailler les conditions dans lesquelles on doit se placer pour les obtenir dans un état d'hydratation parfaitement défini. Nous avons également insisté sur les circonstances influant sur la stabilité de leurs solutions. Nous avons ainsi en vue de fournir, pour l'étude physiologique, dans le but d'application thérapeutique, des corps très purs et de propriétés bien connues.

Vu, bon à imprimer :

*Le Président de la Thèse,*  
P. LEBEAU.

Vu :

*Le Directeur de l'Ecole,*  
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,*  
L. LIARD.

---

## TABLE DES MATIÈRES.

---

|                               | Pages |
|-------------------------------|-------|
| Historique.....               | 5     |
| Formiate d'uranyle.....       | 17    |
| Acétate d'uranyle.....        | 28    |
| Propionate d'uranyle.....     | 41    |
| Butyrate d'uranyle.....       | 48    |
| Isobutyrate d'uranyle.....    | 55    |
| Valérianate d'uranyle.....    | 62    |
| Isovalérianate d'uranyle..... | 64    |
| Benzoate d'uranyle.....       | 73    |
| Glycolate d'uranyle.....      | 85    |
| Lactate d'uranyle.....        | 89    |
| Quinate d'uranyle.....        | 92    |
| Salicylate d'uranyle.....     | 96    |
| Oxalate d'uranyle.....        | 99    |
| Malonate d'uranyle.....       | 108   |
| Succinate d'uranyle.....      | 113   |
| Tartrate d'uranyle.....       | 118   |
| Citrate d'uranyle.....        | 123   |
| Conclusions.....              | 129   |

---

---

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.

---







